Tetramethylcyclobutadien-Ligandentransfer und CO-Ethinylierung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

HANS JOSEF RIEGEL

aus Bad Godesberg

1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0020

Tetramethylcyclobutadien-Ligandentransfer und CO-Ethinylierung

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
HANS JOSEF RIEGEL
aus Bad Godesberg

1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Mai 1982

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter der Leitung von
Herrn Professor Dr. H. Hoberg
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a. d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,
Herrn Professor Dr. rer. nat. Dr. h. c. Günther Wilke,
danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Professor Dr. H. Hoberg
danke ich herzlich für die Einführung in das
Arbeitsgebiet, seine freundliche Unterstützung
sowie für viele fördernde Diskussionen.

Der Max-Planck-Gesellschaft danke ich für die
Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Vermessung und die wertvollen Hinweise
bei der Interpretation der Spektren und Analysen
danke ich den Herren
Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg,
Prof. Dr. E. G. Hoffmann, Prof. Dr. C. Krüger,
Dr. R. Mynott, Dr. G. Schomburg,
Dr. K. Seevogel, Dr. E. Ziegler und
ihren Mitarbeitern.

Die vorliegende Textform wurde mit Hilfe des Programms "Adjust" (Autor Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz) auf der VAX 11/780-Rechenanlage erstellt.

Mein besonderer Dank gilt auch Frau M. Nöring und Herrn A. Milchereit, die die präparativen Arbeiten mit viel Engagement unterstützt haben.

Allen Institutsangehörigen
die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben,
danke ich herzlichst.

In Dankbarkeit
meinen lieben Eltern

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
A	Allgemeiner Teil	1
1.	Einleitung	2
2.	Aufgabenstellung	7
3.	Umsetzung des $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$ σ-Komplexes (7) mit $Ni(CO)_4$ (8)	8
3.1	Einfluß der Lösungsmittel	12
3.2	Darstellung des Tetramethylcyclobutadien-Ni(II)-Aluminat-Komplexes (10)	14
3.3	Ein Tetramethylcyclobutadien-Ni(II)-Sandwich-Komplex (11)	15
3.4	Struktur und Eigenschaften von 11	18
3.5	Reaktionen des Tetramethylcyclobutadien-Ni(II)-Aluminat-Komplexes (10)	21
3.6	Darstellung des Criegee-Komplexes (1) aus einer Ni(II)-Verbindung	23
4.	Cyclobutadien-Palladium-Komplexe	25
4.1	Darstellung des Tetramethylcyclobutadien-Palladiumdichlorids (14)	27
4.2	Charakterisierung von 14	28
4.3	Chemische Strukturzuordnung	32
4.4	Verhalten von 14 gegenüber Mineralsäuren und Lewisbasen	33
5.	CO-Ethinylierung	35
5.1	Umsetzung von Acetylen mit Ni(II)-Verbindungen	36
5.2	Darstellung des Ethinyl-bis(triphenylphosphan)-nickelbromids (24)	38

		Seite
5.3	Darstellung des Ethinyl-(CO)-bis(triphenylphosphan)-nickelbromids (27)	40
5.4	Eigenschaften von (27)	41
6.	C-C-Verknüpfung unter reduktiver Eliminierung von Dialkinylnickel-Verbindungen	45
7.	Umsetzung von 27 mit $NHEt_2$ (31)	49
7.1	Darstellung von Phenylpropiolsäurediethylamid (38)	52
7.2	Darstellung des Diethylpropiolsäureamids (36)	55
8.	Darstellung von Bis(diethyl)oxalsäureamid (45)	58
9.	Zum Mechanismus der CO-Ethinylierung und der Bildung des Bis(diethyl)oxalsäureamids	61
10.	Zusammenfassung	64
B	Experimenteller Teil	
1.	Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	68
2.	Analysenverfahren	70
3.	Herstellung und Reaktionen der Tetramethylcyclobutadien-nickelkomplexe	72
3.1	Herstellung des TMCb-$NiCl_2$ (1) aus $(CH_3)_4C_4$ -$AlCl_3$ (7) und $Ni(CO)_4$ (8)	72
3.1.1	Hydrolyse mit Na_2CO_3-Lösung	72
3.2	Herstellung von 1 in Gegenwart von CH_2Br_2	73
3.3	Herstellung des TMCb-Ni-$(AlCl_4)_2$-Komplexes (10)	73
3.3.1	Hydrolyse von 10	74
3.4	Eintopfverfahren zur Herstellung von 1	74
3.5	Herstellung des TMCb-Ni-HMB-$(AlCl_4)_2$ Sandwich-Komplexes (11)	75

		Seite
3.5.1	Aus $Ni(CO)_4$ (8), $AlCl_3$ (6) und 2-Butin (3)	75
3.5.1.1	Hydrolyse von 11	76
3.5.1.2	Solvolyse von 11 mit THF	76
3.5.2	Herstellung von 11 unter Zusatz von HMB (5)	77
3.5.3	Herstellung von 11 aus TMCb-$Ni(AlCl_4)_2$ (10) und HMB (5)	77
3.5.4	Herstellung von 11 aus TMCb-$NiCl_2$ (1), $AlCl_3$ (6) und HMB (5)	78
3.6	Herstellung des TMCb-Ni-Toluol-Sandwich-Komplexes (12)	78
3.6.1	Hydrolyse von 12	79
3.7	Herstellung des TMCb-Ni-Acetonitril-Aluminat-Komplexes (12a)	79
3.7.1	Solvolyse des Acetonitril-Komplexes 12a	80
3.8	Darstellung von 1 aus DPPE-$NiCl_2$ (13)	81
4.	Tetramethylcyclobutadien-palladiumdichlorid (14)	82
4.1	Hydrierung von 14 mit $LiAlH_4$	83
4.2	Oxidation von 14 mit $NaNO_2$	84
4.3	Herstellung von TMCb-(Ph_3P)-$PdCl_2$ (14a)	84
5.	Umsetzung von Ni(II)-Salzen mit Acetylen	85
5.1	Umsetzung von $(Ph_3P)_2$-$NiBr_2$ (23) mit Acetylen (26a)	85
5.2	Herstellung von 24 aus $(Ph_3P)_2$-$NiBr_2$ (23), C_2H_2 (26a) und NEt_3 (25)	87
5.2.1	Herstellung von 27	88
5.2.2	Herstellung von Diethylpropiolsäureamid (36)	89
5.2.3	Eintopfverfahren zur Herstellung von 36 und 41	91
5.2.3.1	1 bar CO	91

Seite

5.2.3.2 10 bar CO 93

6. Umsetzung von Ni(II)-Salzen mit Phenylacetylen 93

6.1 Herstellung von 1,4-Diphenylbutadiin (32) 93

6.2 Herstellung des 1,4-Diphenylbutadiin-DPPE-nickel(0)-Komplexes (34) 94

6.3 Eintopfverfahren zur Herstellung von Phenylpropiolsäurediethylamid (38) 95

6.3.1 1 bar CO 95

6.3.2 10 bar CO 98

7. Umsetzung von Ni(II)-Salzen mit CO und Diethylamin (31) 98

7.1 Herstellung von Bis(diethyl)oxalsäureamid (45) 98

C Literaturverzeichnis 100

A B K Ü R Z U N G S V E R Z E I C H N I S

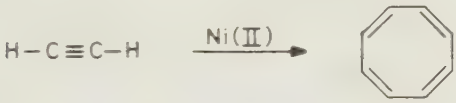
Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
Cb	h^4-Cyclobutadien
CO	Kohlenmonoxid
COD	1,5-Cyclooctadien
COT	Cyclooctatetraen
d	Dublett
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
Et	Ethyl
Ether	Diethylether
Fp.	Schmelzpunkt
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunden
HMB	Hexamethylbenzol
HV	Hochvakuum (10^{-3}-10^{-4} bar)
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
L, Lig	Ligand
Lit.	Literatur
M^+	Molekülion
m	Multiplett
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrum
NMR	Kernresonanz
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-1} bar)

PA	Phenylacetylen
Ph	Phenyl
Ø	Durchmesser
q	Quartett
R	Organyl
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
s	Singulett
t	Triplett
TMCb	Tetramethylcyclobutadien
THF	Tetrahydrofuran
$Ü_M$	Übergangsmetall
UV	Ultra-Violett
vgl.	vergleiche
X	Halogen
Z.	Zersetzung

A Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Die durch Nickel-(II)-Verbindungen induzierte "Cyclopolymerisation" des Acetylens zu Cyclooctatetraen ist seit den Arbeiten von Reppe[1] Gegenstand einer großen Anzahl wissenschaftlicher Untersuchungen[2].



(1)

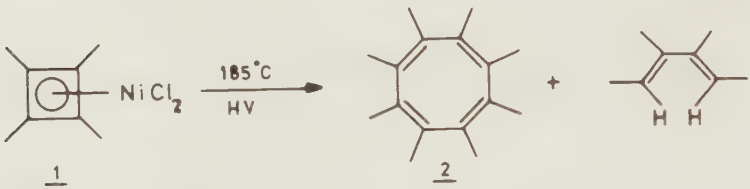
Der Mechanismus der Cyclotetramerisation ließ sich trotz vieler Vorschläge von Schrauzer[3], Meriwether[4] u.a.[5] bisher nicht eindeutig aufklären. In jüngster Zeit wird von Vollhardt[6] ein auf Markierungsexperimente gestützter schrittweiser Reißverschluß-(Zipper)-Mechanismus favorisiert.

(2)

Für lange Zeit wurde auch die Bildung von Cyclooctatetraen über Cyclobutadien-Zwischenstufen für möglich erachtet[7].

(3)

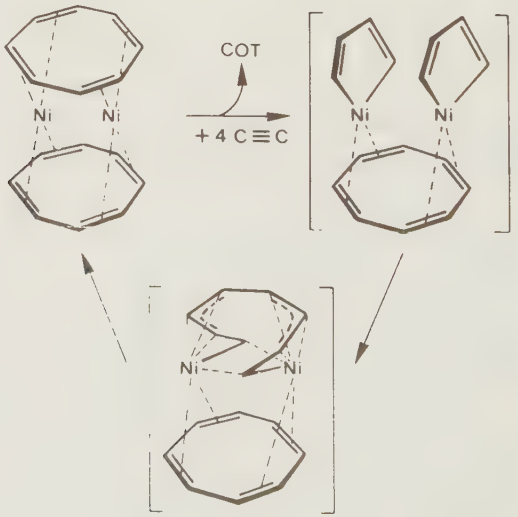
In Anbetracht der erheblichen Stabilität von Cyclobutadien-Metall-Komplexen wie z.B. des Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorids (1) gilt es als wenig wahrscheinlich, daß Cyclobutadien-Zwischenstufen die katalytisch wirksamen Spezies darstellen. So liefert Tetramethylcyclobutadien-nickeldichlorid (1) erst oberhalb 185°C im HV neben anderen Produkten auch das Octamethylcyclooctatetraen (2)[8].



1 2 (4)

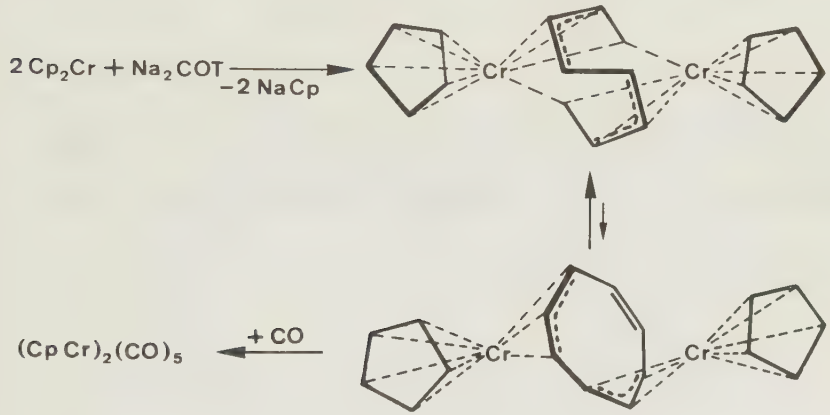
Neuerdings wird von Wilke folgender Mechanismus zur COT-Synthese vorgeschlagen[9a]:

Durch oxidative Kupplung von Alkinen könnte über Metallacyclopentadiene zunächst eine an zwei Metallzentren fixierte C_8-Kette entstehen, die dann im Zuge einer reduktiven Eliminierung zu COT verknüpft.



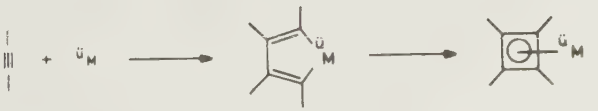
(5)

Diese Hypothese ist durch die Befunde von Stone und Green dadurch belegt, daß ihnen der Aufbau einer C_8-Kette aus Alkinen am Bis(metall)-Komplex gelang[10]. Darüber hinaus zeigten Wilke et al. die reversible Spaltung des COT's zur C_8-Kette in einem zweikernigen Cr-Komplex[9b].



(6)

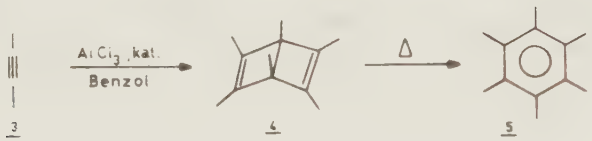
Weiterhin wurden eine Vielzahl von Alkin-Übergangsmetall-Komplexen zugänglich und deren stöchiometrische und katalytische Reaktionen untersucht[11]. Auch die Cyclodimerisation von Alkinen an Übergangsmetallen, die im Zuge einer oxidativen Kupplung zunächst Metallacyclopentadiene liefert, die dann zu Cyclobutadien-Übergangsmetall-Komplexen isomerisieren, ist belegt [12].



(7)

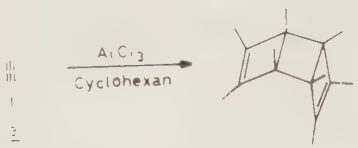
Neben der schon von Reppe aufgefundenen Umlenkung der Cyclotetramerisierung des Acetylens in eine Cyclotrimerisierung zu Benzol an modifizierten Nickel-Katalysatoren gelang in der Folgezeit auch die Cotrimerisation von Alkinen mit 1,2-Heterokumulenen wie z.B. Carbodiimiden[13], Isocyanaten[14] und Kohlendioxid[15] zu den entsprechenden Heterocyclen.

Die Cyclooligomerisation von Alkinen läßt sich nicht nur durch Übergangsmetalle katalysieren. Vor ca. fünfzehn Jahren berichtete Schäfer[16] von einer Lewis-Säure-($AlCl_3$)-induzierten Cyclotrimerisation des 2-Butins (3) zu Hexamethyl-Dewar-Benzol (4) und dessen Isomerisierung zu Hexamethylbenzol (5).



3 4 5 (8)

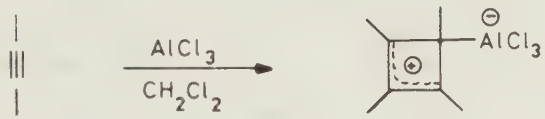
Die katalytische Cyclotrimerisation ließ sich in eine stöchiometrisch verlaufende Cyclotetramerisation unter Bildung von Octamethyl-syn-tricyclo 4.2.0.$0^{2,5}$]octadien umlenken[17].



(9)

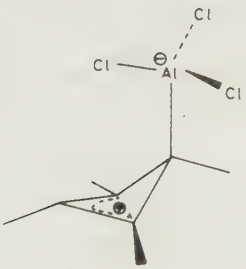
Zum Verständnis des Reaktionsablaufs trug entscheidend bei, daß es

gelang, das aus 2-Butin (3) und $AlCl_3$ (6) zunächst entstehende Dimerisationsprodukt in Form des $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$ σ-Komplexes (7) kristallin abzufangen[18].



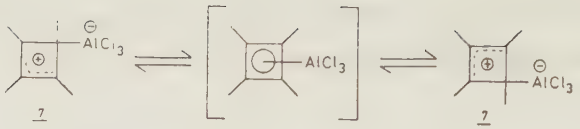
3 7 (10)

Die Röntgenstrukturanalyse dieses Komplexes 7 weist für den viergliedrigen Ring keine planare, sondern eine gewinkelte Struktur aus[19]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß eine Al-C σ-Bindung mit vierfach koordiniertem Aluminium vorliegt.



7 (11)

^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen von 7 in CD_2Cl_2 zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Signale, die auf einem überwiegenden 1,2-shift des $AlCl_3$ (6) beruhen. Das Zusammenfallen der Signale bei höherer Temperatur wird mit einer π-Cyclobutadien-$AlCl_3$-Struktur für das Intermediat erklärt[20].



(12)

Die Cyclooligomerisation von Alkinen am $AlCl_3$ verläuft demnach unter partieller Ausbildung einer Al-C σ-Bindung.

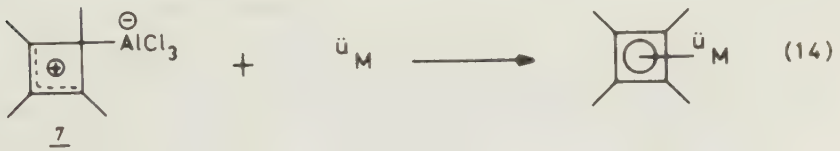
Die nickelkatalysierte Cyclooligomerisation von Alkinen formulierte Reppe folgendermaßen: "Wir nehmen hierbei eine Bindung des aus vier Acetylenmolekülen bestehenden hypothetischen Biradikals an, wobei die beiden endständigen Radikalelektronen vom 3d-Niveau des Nickels aufgenommen werden."[1a)]

(13)

Reppe[21)] weist in seinen Arbeiten darauf hin, daß der Katalysator durch Acetylen erst "entwickelt" werden muß. Demnach ist die katalytisch aktive Spezies nicht das Ni(II) selbst, sondern entsprechend unserem heutigen Kenntnisstand wahrscheinlich eine niedervalente Nickelverbindung, die z.B. durch reduktiven Zerfall von Nickelacetyliden entstanden sein könnte.

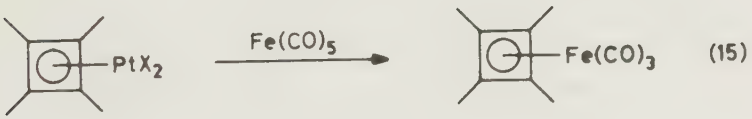
2. Aufgabenstellung

Unser Interesse richtete sich vor allem auf das in 7 formal vorliegende Tetramethylcyclobutadien. Der Ligandentransfer des TMCb von 7 auf Übergangsmetallverbindungen sollte zu den TMCb-^{Ü}Metall-π-Komplexen führen.



7 (14)

Derartige Cyclobutadien-Ligandentransferreaktionen waren bisher nur zwischen verschiedenen Übergangsmetallkomplexen[22] synthetisch genutzt worden, z.B.:



(15)

Zu Beginn meiner Untersuchungen stellte ich den angestrebten Cyclo-[$(CH_3)_4C_4$]-Ligandentransfer auf Nickel in den Vordergrund meiner Bemühungen, da von Hoberg et al. schon eine Vielzahl substituierter und unsubstituierter Cyclobutadien-Komplexe sowohl vom Ni(0)[23], als auch vom Ni(I)[24] und Ni(II)[25] dargestellt worden waren. Ein Ligandentransfer im oben angeführten Sinne würde, wenn er gelingt, einen neuartigen Zugang zu dieser Verbin-

dungsklasse darstellen.
Weiterhin sollte dann die allgemeine Anwendbarkeit gegenüber anderen Übergangsmetallverbindungen gezeigt werden. Darüberhinaus sollte versucht werden, einen Einblick in den Primärschritt der Ni(II)/Acetylen-Umsetzung zu erhalten. Die bei der "Entwicklung" des Katalysators auftretende Zwischenprodukte sollten abgefangen oder synthetisch genutzt werden.

Die mir gestellten Aufgaben lassen sich so zusammenfassen:

a) Transfer des "Tetramethylcyclobutadiens" vom $AlCl_3$ (7) auf Nickel zur Darstellung von Tetramethylcyclobutadien-Nickel π-Komplexen.
b) Eine mögliche Verallgemeinerung der Übertragungsreaktion auf andere Übergangsmetalle.
c) Umsetzung von modifizierten Ni(II)-Verbindungen mit Acetylen, Abfangen von Zwischenprodukten bzw. deren synthetische Nutzung.

3. Umsetzung des $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$-σ-Komplexes (7) mit $Ni(CO)_4$ (8)

Für die Synthese eines $[(CH_3)_4C_4]$-Ni-π-Komplexes aus dem $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$-σ-Komplex (7), schien das $Ni(CO)_4$ (8) ein besonders geeignetes Ausgangsmaterial zu sein, weil die angestrebte Reaktion sich unmittelbar durch eine CO-Entwicklung anzeigen sollte. Weiterhin konnte auf diesem Wege der bisher nicht zugängliche $[(CH_3)_4C_4]$-$Ni(CO)_2$-π-Komplex (9) entstehen.

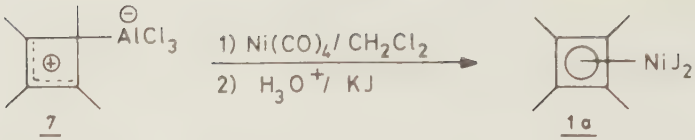
7 8 9

Als Solvens diente Methylenchlorid, da der Komplex 7 darin hergestellt wird und gut löslich ist.

Gibt man zu einer Lösung von 7 in CH_2Cl_2 bei -30°C die äquimolare Menge an $Ni(CO)_4$ (8), so beobachtet man zunächst keine Reaktion. Erst beim Erwärmen auf ca. 20°C erfolgt eine intensive Farbänderung von orange nach dunkelrot, mit der eine lebhafte CO-Entwicklung einhergeht. Nach ca. 24h wurde das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende rotbraune Öl hydrolysiert. Die wäßrige Phase war überraschenderweise intensiv rot gefärbt.

Bekanntermaßen sind wäßrige Ni(II)-Salz-Lösungen grün gefärbt, so daß die hier beobachtete hypsochrome Verschiebung auf einen an Nickel fixierten organischen Rest hinwies.

Nun war bekannt, daß die von Criegee dargestellten TMCb-NiX_2-Salze sowohl in Wasser als auch in organischen Solventien sich mit dunkelroter Farbe gut lösen. Aufgrund dieses Befundes konnte auch hier auf das Vorliegen eines TMCb-Ni(II)-Komplexes geschlossen werden. Durch Zugabe von KJ wurde dann der TMCb-Ni(II)-Komplex in Form des in Wasser schwerlöslichen Dijodids 1a in 5% Ausbeute isoliert. Durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem von authentischem Material wurde die Identität bewiesen[26].



7 1a (17)

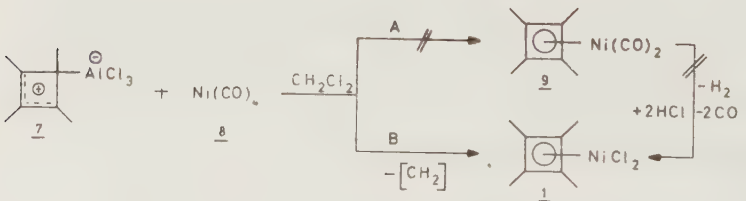
Somit war der angestrebte Ligandentransfer im Sinne der Gleichung sichergestellt. Auffällig ist jedoch, daß zur Umsetzung eine Ni(0)-Verbindung in Form des $Ni(CO)_4$ (8) eingesetzt wurde, jedoch nach der hydrolytischen Aufarbeitung die Ni(II)-Spezies 1 anfiel. Demnach muß eine Oxidation stattgefunden haben.

Hierzu ergeben sich folgende alternative Reaktionswege:

A) Entweder erfolgt zunächst der Ligandentransfer zu 9 und dann
erst die Oxidation des Ni(0) zu Ni(II), wobei die im Zuge der hydrolytischen Aufarbeitung aus $AlCl_3$ (6) und Wasser entstehende Salzsäure als Oxidans wirkt,
oder

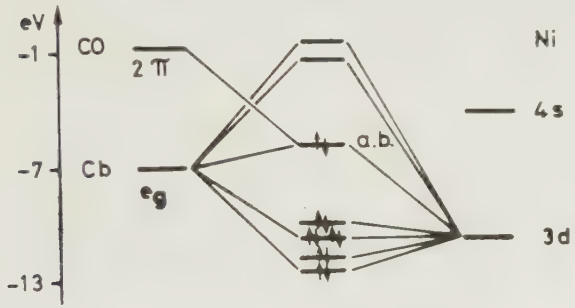
B) der Ligandentransfer ist mit einer gleichzeitig einhergehenden Oxidation gekoppelt, wobei das Solvens CH_2Cl_2 als Oxidationsmittel fungiert.

Das Formelschema (18) gibt die beiden Möglichkeiten wieder.



(18)

Die gemäß Reaktionsweg A formulierte Entstehung eines $[(CH_3)_4C_4]$-$Ni(CO)_2$ (9) und dessen anschließende Oxidation mit HCl (Protonolyse) läßt sich ausschließen, da die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches im alkalischen Medium (Na_2CO_3) ebenfalls 1 liefert. Gegen die Bildung einer stabilen Ni(0)-Spezies 9 sprechen auch die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen. Eine MO-Betrachtung macht wahrscheinlich, daß aufgrund der Besetzung eines antibindenden MO's die Verbindung vom Typ 9 nicht stabil sein dürfte[27].



(19)

Abb. 1 MO-Schema von (C_4H_4)-$Ni(CO)_2$

Bei der Reaktionsfolge B wird Methylenchlorid als Oxidationsmittel angenommen. Dies ist in Übereinstimmung mit den Befunden, daß Alkylhalogenide mit Ni(0)-Verbindungen bekanntermaßen unter oxidativer Addition Ni(II)-Komplexe liefern. Auf den vorliegenden Fall übertragen ergibt sich folgende Bruttogleichung:

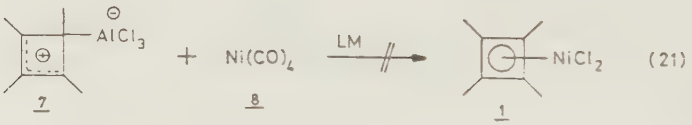
$$Ni(0) + CH_2Cl_2 \longrightarrow NiCl_2 + [CH_2] \quad (20)$$

Über den Verbleib des hiernach zu erwartenden $[CH_2]$-Fragmentes können bisher keine Aussagen gemacht werden.

Zunächst galt es den Einfluß des Lösungsmittels auf die Ligandentransferreaktion zu erfassen.

3.1 Einfluß der Lösungsmittel

Der Lösungsmitteleinfluß wurde durch Verwendung anderer Solventien untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß weder in Ether, noch in Toluol oder Cyclohexan unter den zuvor genannten Bedingungen (S. 9) eine Ligandentransferreaktion unter Bildung des Komplexes 1 erfolgte.



7 8 1

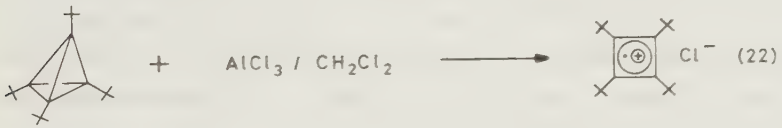
LM = Ether, Toluol, Cyclohexan

Dieser Befund erhärtet die Annahme, daß CH_2Cl_2 nicht nur als Solvens, sondern auch als Agens wirkt. Demnach sollte ein halogenierter Kohlenwasserstoff mit beweglicherem Halogen als Chlor wie z.B. CH_2Br_2 den angestrebten Ligandentransfer begünstigen, d.h. die Reaktion sollte dann schon unter milderen Bedingungen ablaufen. Hierzu wurde 7 in CH_2Cl_2 mit 8 unter Zugabe von CH_2Br_2 (Molverhältnis $8/CH_2Br_2$=1/10) bei -30^0C umgesetzt. Es zeigte sich,

daß schon bei dieser Temperatur eine intensive Farbvertiefung (orange → dunkelrot) erfolgte und CO-Entwicklung eintrat. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte jetzt den Komplex 1 in 15% Ausbeute.

Dieses Ergebnis bestätigt den Einfluß des Halogens in CH_2X_2 mit X=Br > X=Cl auf den Ligandentransfer. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang noch die Beobachtung, daß auch das Methylenchlorid durch Zugabe von $AlCl_3$ (6) offenbar im Sinne von $ClH_2C\text{-}Cl \rightarrow AlCl_3$ aktiviert wird. So erfolgt bei der Auflösung von $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 schon bei tiefen Temperaturen (-30°C) eine intensive Farbänderung unter gleichzeitiger Abspaltung von HCl.

Dieses Resultat korreliert mit den Ergebnissen der Untersuchung von Maier et al., die die Oxidation von Tetra-tert-butyltetrahedran auch mit dem System "$AlCl_3/CH_2Cl_2$" zum Tetra-tert-butylcyclobutadien-Radikalkation durchführten[28].



(22)

Diese Befunde sprechen ebenfalls für den vorgeschlagenen Reaktionsweg B.

Da in 7 das $AlCl_3$ (6) in fixierter Form vorliegt, kann somit 6 erst nach dem Ligandentransfer als Agens wirken. Darum sollte eine Steigerung der Ausbeute von 1 durch Variation der $AlCl_3$-Menge er-

reichbar sein.

3.2 Darstellung des Tetramethylcyclobutadien-Ni(II)-Aluminat-Komplexes (10)

Der Lösung von 7 in CH_2Cl_2 wurde bei -30°C zusätzlich $AlCl_3$ (6) im Molverhältnis 6/7=1/1 zugesetzt. Im Verlauf von ca. 3h entstand eine homogene Lösung. Nach Zugabe von drei Moläquivalenten $Ni(CO)_4$ (8) wurde allmählich auf RT erwärmt. Auch hierbei trat unter lebhafter CO-Entwicklung eine Farbänderung ein. Im Unterschied zur Umsetzung ohne zusätzliches $AlCl_3$ (6) (S. 9) schied sich jetzt ein feuerroter, kristalliner Niederschlag 10 ab.

Das IR-Spektrum von 10 weist Banden einer TMCb-Ni-Spezies sowie charakteristische Absorptionen von Al-Cl Schwingungen aus. Hinweise für das Vorliegen eines TMCb-$Ni(CO)_2$-Komplexes (9), aufgrund von CO-Absorptionen, fehlen vollständig. Die Hydrolyse lieferte wiederum den Criegee-Komplex (1). Die kristalline Verbindung 10 enthält jedoch zusätzlich komplexgebundenes $AlCl_3$ (6) und zwar in einem Ni/Al Verhältnis von 1/2. Die Werte der Elementaranalyse stimmen mit einer Zusammensetzung $C_8H_{12}Al_2Cl_8Ni$ überein; das bedeutet, daß zwei $AlCl_3$-Moleküle pro Ni-Atom komplexiert vorliegen. Demnach liegt 10 als

(23)

10

vor, wobei jedoch noch keine genauen Angaben über die Art der Bindungsbeziehung zwischen dem $AlCl_3$ (6) und dem TMCb-$NiCl_2$ (1) gemacht werden können. Ob es sich bei 10 um ein Dialuminat handelt, bleibt zu klären.

Die Ausbeute an kristallinem 10 beträgt 40%. Aus dem Filtrat lassen sich im Zuge der Hydrolyse zusätzlich noch ca. 20% 1 gewinnen. 1 entsteht somit bei dieser Umsetzung in einer Gesamtausbeute von ca. 60%. Die hohe Ausbeute stellt das bisher beste Ergebnis dieses Ligandentransfers im Sinne folgender Gleichung dar:

$$\underset{\underline{7}}{\left[(CH_3)_4C_4\right]-AlCl_3} \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Ni(0)} \underset{\underline{1}}{\left[(CH_3)_4C_4\right]-NiCl_2} \qquad (24)$$

Bisher war zur Herstellung von 1 der definierte $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$ σ-Komplex (7) eingesetzt worden. Da jedoch 7 aus 2-Butin (3) und $AlCl_3$ (6) nur in ca. 30% Ausbeute zugänglich ist und zudem gesondert hergestellt werden mußte, sollte diese neuartige Ligandentransferreaktion durch ein Eintopfverfahren erreicht werden.

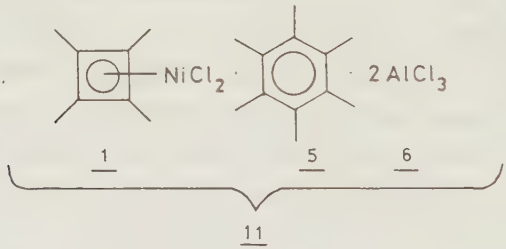
3.3 Ein Tetramethylcyclobutadien-Ni(II)-Sandwich-Komplex (11)

Zur Darstellung von 1 aus den Komponenten 2-Butin (3), $AlCl_3$ (6) und $Ni(CO)_4$ (8) wurden diese im Molverhältnis von 2:2:1 in CH_2Cl_2

bei -30°C umgesetzt. Nach der Hydrolyse wurde der Komplex 1 nur in 5% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes 2-Butin (3), erhalten. Damit war zwar die Darstellung von 1 in einem Eintopfverfahren sichergestellt, jedoch blieben die optimalen Reaktionsbedingungen noch zu ermitteln.

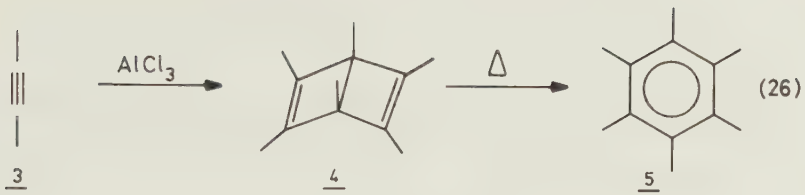
Zunächst wurde der Anteil an 2-Butin (3) erhöht, so daß ein 2-Butin (3) zu $AlCl_3$ (6) Molverhältnis von 6:2 resultierte. Statt der erwarteten feuerroten Kristalle 10 gemäß Kap 3.2 wurden jetzt beigebraune Kristalle 11 isoliert.

Die Elementaranalyse ergab zwar wie bei 10 ein Ni/Al/Cl Atomverhältnis von 1:2:8, und im Zuge der Hydrolyse entstand auch 1, jedoch wurde jetzt zusätzlich noch Hexamethylbenzol (5), bezogen auf 1 im Molverhältnis 1:1, gefunden. Demnach beträgt die Bruttozusammensetzung der Verbindung 11:



(25)

Demzufolge führt das Eintopfverfahren bei einem großen Überschuß an 2-Butin (3) zu einem neuen Komplextyp. Neben der Cyclodimerisation von 3 erfolgt nicht nur eine Cyclotrimerisation zu HMB (5) im Sinne der von Schäfer aufgefundenen Reaktion[16], sondern das Cyclotrimere 5 wird ebenfalls komplex gebunden.



(26)

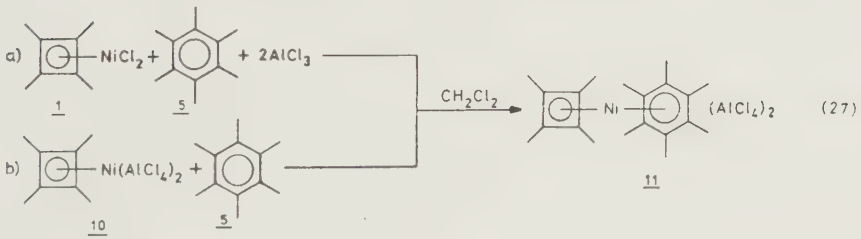
Um den Einfluß von 5 auf die Ausbeute von 11 zu erkennen, wurde das Eintopfverfahren unter Zusatz von 5 durchgeführt. Tatsächlich stieg die Ausbeute an kristallinem 11 auf 40%, wenn, bezogen auf Ni(0) (8), HMB (5) im Molverhältnis 1:1 zugesetzt wurde.

Ebenso ist 11 auch aus 7, 8 und 6 unter Zusatz von HMB (5) in CH_2Cl_2 in 30% Ausbeute darstellbar. Aufgrund der Zusammensetzung des Komplexes 11 aus TMCb-$NiCl_2$ (1), HMB (5) und $AlCl_3$ (6) im Verhältnis 1:1:2 war zu klären, ob nicht die Darstellung von 11 auch unmittelbar aus den Komponenten gelingt.

Zwei Möglichkeiten boten sich hierzu an :

a) Umsetzung von 1 mit 5 und 6 bzw.

b) aus dem Aluminatkomplex
10 durch Zugabe von 5.



(27)

11 läßt sich tatsächlich auf beiden Wegen gewinnen, wobei die Ausbeuten nach a) ca. 80% und gemäß b) ca. 90% betragen. Es sei jedoch angemerkt, daß es auf diesen Wegen im Gegensatz zur (auf S. 16) beschriebenen Darstellung nicht gelang, Kristalle zu erhalten. In Kap. 3.5 wird die Herstellung eines weiteren Aromatenkomplexes gemäß b) beschrieben.

3.4 Struktur und Eigenschaften von 11

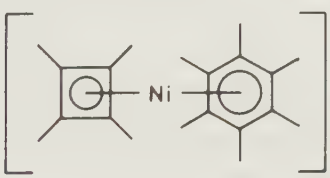
Der Komplex 11 ist ebenso wie 10 (S. 14) extrem hydrolyseempfindlich (Protonolyse des $AlCl_3$), wobei unter Farbänderung (beige → rotviolett) der Criegee-Komplex (1) entsteht. Durch Solvolyse mit n-Elektronendonatoren wie THF wird das $AlCl_3$ aus 11 unter Ausbildung eines Donor-Acceptor-Komplexes (THF → $AlCl_3$) abgelöst, wodurch der Komplex 11 zerfällt und die Komponenten 1 und 5 unmittelbar in nahezu quantitativer Weise isolierbar werden. Mit Ether als Elektronendonator ist hingegen unter vergleichbaren Bedingungen diese Solvolyse nicht möglich.

Die Zersetzungstemperatur der Verbindung 11 beträgt 130°C. In der Tabelle 1 sind die Zersetzungstemperaturen der $[(CH_3)_4C_4]$-Ni(II) π-Komplexe (1), (10) und (11) zusammengestellt.

Tab. 1 Zersetzungstemperaturen von TMCb-Ni(II)-Komplexen

Ni-Komplex	Nr.	Zers.
TMCb-$NiCl_2$	(1)	180-185°C
TMCb-$Ni(AlCl_4)_2$	(10)	161°C
TMCb-Ni-HMB$(AlCl_4)_2$	(11)	130°C

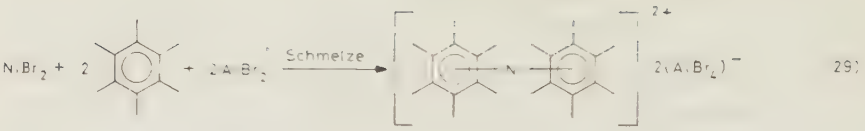
Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes 11 in den gebräuchlichen Solventien wie Toluol, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ ist eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich. Daher konnte 11 zunächst nur an Hand der IR-Spektren charakterisiert werden. Die Zusammensetzung, der Abbau und das IR-Spektrum lassen sich mit der Struktur eines Sandwich-Komplexes vereinbaren[29]. Damit stimmt überein, daß 11 diamagnetisch ist, was für eine 18-Elektronenkonfiguration des Nickels spricht.



$2(AlCl_4)^-$ (28)

11

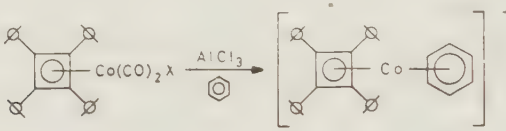
Sandwich-Komplexe vergleichbarer Art sind schon bekannt. So ist z.B. von Fischer et al. ein Bis(HMB)-Ni(II)-Komplex dargestellt worden[30]:



(29)

Hierbei ist, gemäß einer Beteiligung der 12 π-Elektronen der beiden HMB-Moleküle (5), das Bis(HMB)-Ni(II)-Kation mit 20 Valenzelektronen in Analogie zum Nickelocen paramagnetisch (μ =3.0 B.M.).

Weiterhin wurde auch schon ein ähnlich aufgebauter, paramagnetischer Sandwich-Komplex vom Cobalt dargestellt[31]:



(30)

In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß der Criegee-Komplex (1) gegenüber Aromaten eine ausgeprägte Affinität besitzt. So kristallisiert 1 aus Benzol als dimeres Assoziat unter gleichzeitiger Fixierung von 1 Mol Benzol[32]. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt dabei, daß die Ebene des Benzolringes parallel zu denen der beiden Cyclobutadien-Ringe angeordnet ist.

Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß es sich bei 11 um einen Sandwich-Komplex handelt. Dabei ist das Nickel nur von den beiden organischen Liganden (TMCb, HMB) umgeben. Aus den Bindungsabständen ist zu ersehen, daß eine η^4- und eine η^6-Koordination besteht.

Beide Ringe liegen parallel zu einander. Es bestehen keine intra- und intermolekularen Kontakte zwischen den einzelnen Ionenpaaren.

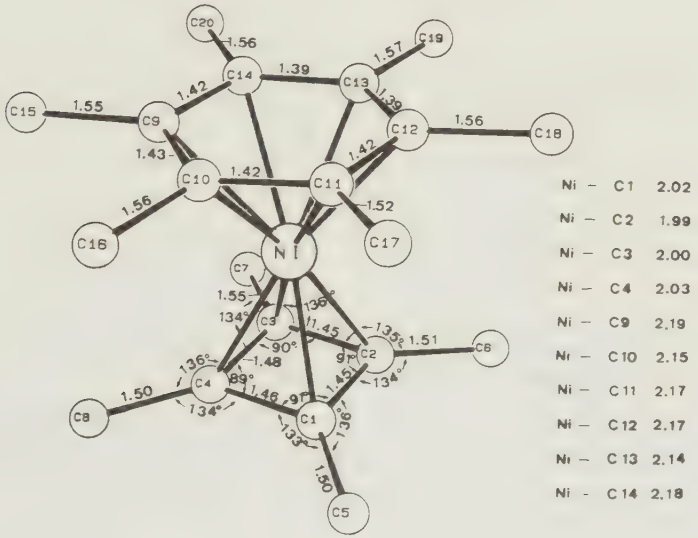
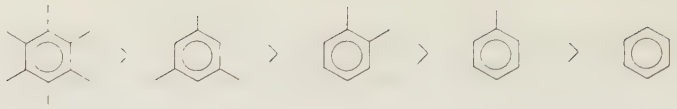


Abb. 2 Röntgenstruktur von 11

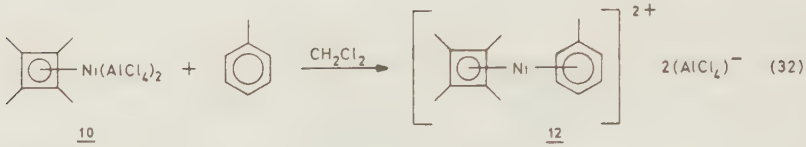
3.5 Reaktionen des Tetramethylcyclobutadien-Ni(II)-Aluminat-Komplexes (10)

In Kapitel 3.3 wurden zwei Darstellungsmethoden (a,b) für 11 angeführt. Es schien daher aussichtsreich, auch andere Aromaten als HMB (5) auf ihre Komplexierungsfähigkeit im zuvor beschriebenen Sinne zu untersuchen. Es sei angemerkt, daß die π-Basizität einkerniger Aromaten in folgender Reihe abnimmt:



(31)

Toluol reagiert nach Weg b. zum Toluol-Sandwich-Komplex (12).

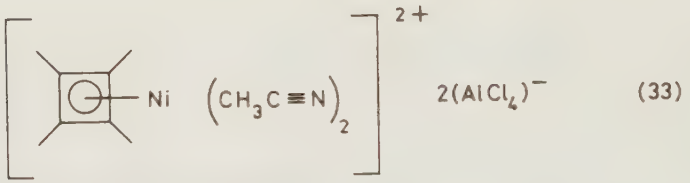


(32)

10 12

Auf dem Weg a ist Komplex 12 nicht zu erhalten.

Weiterhin wurde das elektrophile Verhalten des Aluminat-Komplexes 10 auch gegenüber n-Elektronendonatoren wie z.B. Acetonitril untersucht. So entsteht aus 10 mit Acetonitril in CH_2Cl_2 ein neuer kristalliner Komplex der Bruttozusammensetzung $C_{12}H_{18}Al_2Cl_8N_2Ni$,



(33)

12a

in dem zwei Acetonitrilmoleküle komplexiert sind. Die spektroskopischen Ergebnisse erlauben jedoch keine Rückschlüsse auf die Art der Komplexierung. Ob ebenfalls ein 11 analoger Komplex vorliegt, in dem das Acetonitril mit dem Nickel in Koordination tritt, oder ob ein Donator-Acceptor-Komplex im Sinne von TMCb-$NiCl_2$ • $(CH_3CN \rightarrow AlCl_3)_2$ vorliegt, kann nur mit Hilfe der

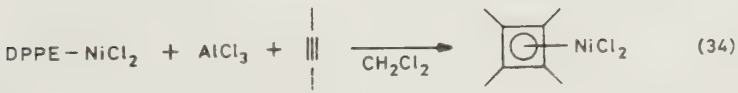
Röntgenstrukturanalyse entschieden werden.

3.6 Darstellung des Criegee-Komplexes (1) aus einer Ni(II)-Verbindung

Bisher wurde zur Darstellung von 1 aus 7 stets eine Ni(0)-Verbindung eingesetzt. Im Verlauf der Reaktion oxidierte das System "$AlCl_3/CH_2Cl_2$" Ni(0) zu Ni(II), so daß letztlich die Ni(II)-Spezies 1a,10,11 anfielen. Es galt daher zu untersuchen, ob der Ligandentransfer zur Bildung von 1 auch unmittelbar auf eine Ni(II)-Verbindung erfolgen kann.

Hierzu wurde das in CH_2Cl_2 lösliche DPPE-$NiCl_2$ (13) verwendet.

Bei Zugabe von $AlCl_3$ (6) auf 13 im Molverhältnis 2:1 bei 0°C in CH_2Cl_2 löste sich im Verlauf von ca. 4h sowohl 6, als auch 13 unter Rotfärbung auf. Hierzu wurde 2-Butin (3) gegeben und innerhalb von 24h auf RT erwärmt. Nach einigen Tagen kristallisierten feine dunkelrote Nadeln aus, die den Criegee-Komplex (1), jedoch noch mit wechselnden Mengen von anhaftendem CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ verunreinigt, enthielten. Durch Hydrolyse ließ sich hieraus wiederum Komplex 1 als Dijodid in 18% Ausbeute isolieren.



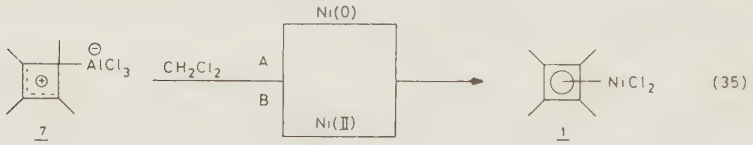
13 1 (34)

Hierdurch ist sichergestellt, daß die am $AlCl_3$ (6) durch Dimerisation des 2-Butins (3) entstehende $[(CH_3)_4C_4]$-Einheit auch auf eine Ni(II)-Spezies übertragbar ist, d.h. der Einsatz einer Ni(0)-Verbindung ist nicht erforderlich.

Zur Bildung des Criegee-Komplexes (1) ergeben sich nunmehr zwei grundsätzliche Möglichkeiten:

A) Einsatz einer Ni(0) und

B) Einsatz einer Ni(II) Verbindung.



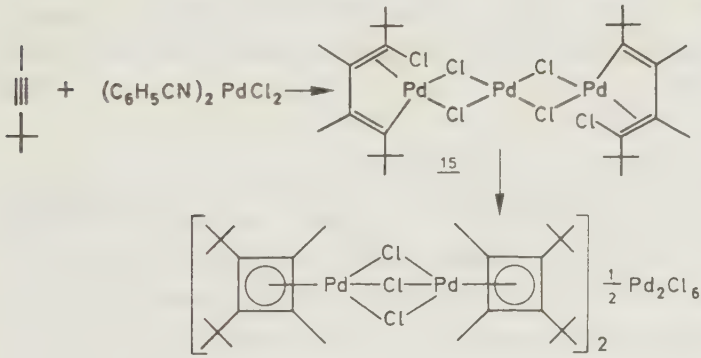
(35)

Die Möglichkeit, insbesondere aus Ni(II)-Salzen durch Umsetzung mit $AlCl_3$ (6) und 2-Butin (3) zum Tetramethylcyclobutadien-Komplex (1) zu gelangen, eröffnet weiterführende präparative Aspekte.

Von allen Übergangsmetallen existieren Salze unterschiedlicher Oxidationsstufen, die in verschiedenen Solventien mehr oder weniger gut löslich sind. Bei der Durchsicht der Literatur konnte festgestellt werden, daß insbesondere der TMCb-$PdCl_2$ π-Komplex (14) trotz vielfacher Bemühungen bisher noch nicht dargestellt werden konnte. Somit sollte versucht werden den hier aufgefundenen Ligandentransfer auch auf andere Übergangsmetallverbindungen auszudehnen.

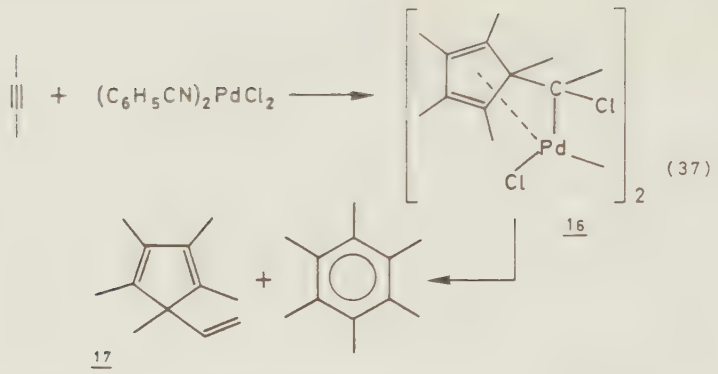
4. Cyclobutadien-Palladium-Komplexe

Vom Homologen des Nickels, dem Palladium, sind schon eine Reihe substituierter Cyclobutadien-Komplexe bekannt. So lassen sich durch Cyclodimerisation disubstituierter Alkine (R-C≡C-R' mit R,R'=C_6H_5; R=t-C_4H_9, R'=C_6H_5 und R=t-C_4H_9, R'=CH_3) die entsprechenden Cb-Pd-Komplexe darstellen[33]. Hierbei ist beim Alkin mit R=t-C_4H_9 und R'=CH_3 die Zwischenstufe 15 isoliert worden, die ihrerseits durch Isomerisierung den entsprechenden Cb-Pd(II) π-Komplex liefert[34].



(36)

Werden jedoch die Substituenten R und R' sterisch weniger anspruchsvoll, so bleibt die Oligomerisation des Alkins nicht auf der σ,π-Butadienyl-Stufe (15) stehen, sondern es bilden sich vorwiegend Trimere. Im Falle des 2-Butins (R,R'=CH_3) (3) läßt sich so der Zwischenkomplex 16 charakterisieren, der dann die Produkte Vinylcyclopentadien (17) und HMB (5) liefert[35].



Auf diesem Wege ist somit die Darstellung von 14 aus 2-Butin (3) nicht möglich. Andererseits ist auch die von Criegee und Mitarbeitern am Nickel ausgearbeitete "klassische Methode" auf Pd(0) nicht übertragbar[36].

Neben gewissen Ähnlichkeiten zeigen die Elemente Nickel und Palladium doch deutliche Unterschiede in ihrem komplexchemischen Verhalten. So existiert im Gegensatz zum $Ni(CO)_4$ (8) kein $Pd(CO)_4$[37]. Ebenso zeigen die COD- bzw. C_2H_4-Komplexe auffallende Unterschiede in ihren Zersetzungstemperaturen.

Tab. 2 Zersetzungstemperaturen von Alken-Pd- bzw. Ni-Komplexen

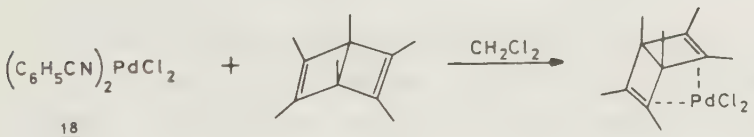
$(COD)_2Pd$	-20^oC	$(C_2H_4)_3Pd$	-70^oC	38)
$(COD)_2Ni$	142^oC	$(C_2H_4)_3Ni$	0^oC	39)

In diesem Zusammenhang sei noch angemerkt, daß Timms in einem

Vortragsreferat die gelungene Darstellung von $[(CH_3)_4C_4]$-$PdCl_2$ (14) aus Tetramethylcyclobutendichlorid und Pd-Atomen bei -100°C beschreibt[40], ohne jedoch physikalische noch chemische Daten zur Strukturcharakterisierung anzugeben.

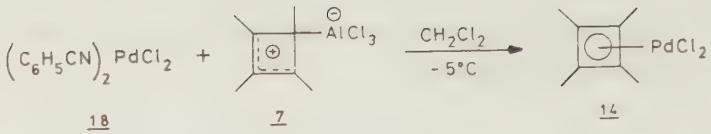
4.1 Darstellung des Tetramethylcyclobutadien-Palladiumdichlorids (14)

Für den angestrebten Ligandentransfer sollten in Anlehnung zu den beim Nickel gemachten Erfahrungen sowohl Pd(0)-, als auch Pd(II)-Verbindungen einsetzbar sein. Das leicht zugängliche und in CH_2Cl_2 gut lösliche Bis(benzonitril)$PdCl_2$ (18) schien besonders geeignet zu sein, zumal es zur Darstellung vielfältiger Alken-Pd-Komplexe[37] eingesetzt worden ist, z.B.:



(38)

Tropft man zu einer Lösung von $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ (18) in CH_2Cl_2 bei -5°C eine auf -20°C gekühlte Lösung von $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$ (7) im gleichen Solvens im Molverhältnis 1:1, so fällt im Verlauf der Zugabe allmählich ein kristalliner, gelber Niederschlag aus. Das abgetrennte mikrokristalline Pulver enthält neben dem angestrebten TMCb-$PdCl_2$ (14) (durch IR nachgewiesen) noch nicht umgesetztes $PdCl_2$, sowie Benzonitril und $AlCl_3$ (6).



18 7 14 (39)

Zur Entfernung des $PdCl_2$ wird aus Benzonitril umkristallisiert. Die jetzt anfallenden Kristalle werden von noch anhaftendem $AlCl_3$ durch Aufschlämmen mit Ethanol/THF (1:1) befreit. Das zurückbleibende zitronengelbe Pulver wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert, wobei 14 in wohlausgebildeten Kristallen anfällt.

4.2 Charakterisierung von 14

14 ist eine bei RT an Luft stabile, diamagnetische Verbindung, die bei ca. 170°C schmilzt (Z.). In Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Hexan, Diethylether oder THF ist 14 praktisch unlöslich, relativ löslich jedoch in Methylenchlorid, Chloroform, Acetonitril und Nitromethan. Die vaporimetrisch in $CHCl_3$ ermittelte relative Molekülmasse von 299 für 14 (ber. 286) weist auf eine in Lösung monomere Struktur hin. Zur spektroskopischen Charakterisierung ist das IR-Spektrum besonders wichtig. Verbindung 14 zeigt im Vergleich zum Criegee-Komplex (1) nur geringfügige Abweichungen sowohl in den Bandenlagen als auch in den relativen Intensitäten.

Die signifikante Ähnlichkeit der Spektren belegt eindeutig das Vorliegen strukturgleicher $[(CH_3)_4C_4]$-Gerüste. So beobachtet man

bei 14 für die asymmetrische Ringschwingung des komplexierten cyclischen Systems wie beim Nickel-Komplex 1 eine auffallend hohe Lage bei 1548 cm^{-1} 41).

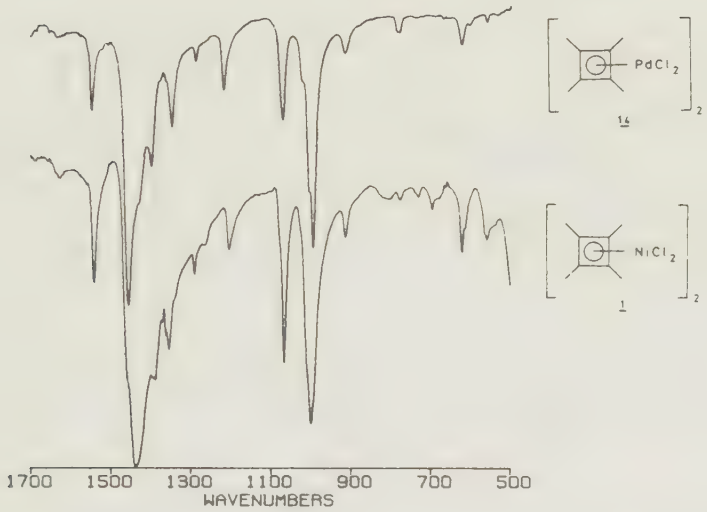


Abb. 3 IR-Spektren von 14 und 1 (KBr)

Von Verbindung 14 konnte im festen Zustand auch das Ramanspektrum aufgenommen werden. Im Bereich der asymmetrischen Ringschwingung treten zwei Linien bei 1548 cm^{-1} (IR aktiv) und bei 1532 cm^{-1} (IR inaktiv) auf. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Annahme einer lokalen C_{4v}-Symmetrie für die Cyclobutadien-Palladium Einheit, wobei den genannten Schwingungen die Rassen E bzw. B_2 zugeordnet werden. Die Gerüstschwingungen des Komplexes 14 wurden

bei 460 und 425 cm^{-1} (Pd-Ring-Valenz- bzw. Ring-Kippschwingung) und bei ca. 260, 215 (Pd-Cl-Schwingungen) und 180 cm^{-1} gefunden.

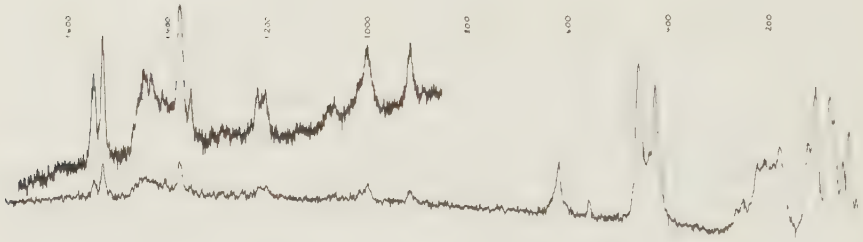


Abb. 4 Ramanspektrum von 14 (E-Linie: 6471 Å)

Das UV/Sichtbar-Spektrum des $[(CH_3)_4C_4]$-$PdCl_2$ (14) in CH_2Cl_2 zeigt Absorptionen bei 365 nm ($\log\epsilon$ =3.5), 270 nm (Schulter) und 238 nm ($\log\epsilon$ =4.1). Im Vergleich zum analogen Ni-Komplex 1 sind die Banden hypsochrom verschoben. Die relativ starke Verschiebung der langwelligsten Absorption, die in Komplex 1 bei 503 nm liegt und einem 4- oder 5-fachkoordinierten Ni(II) zuzuordnen ist, entspricht dem Einfluß des Metalls, der aufgrund bekannter spektrochemischer Beziehungen beim Übergang vom Nickel zum Palladium zu erwarten ist.

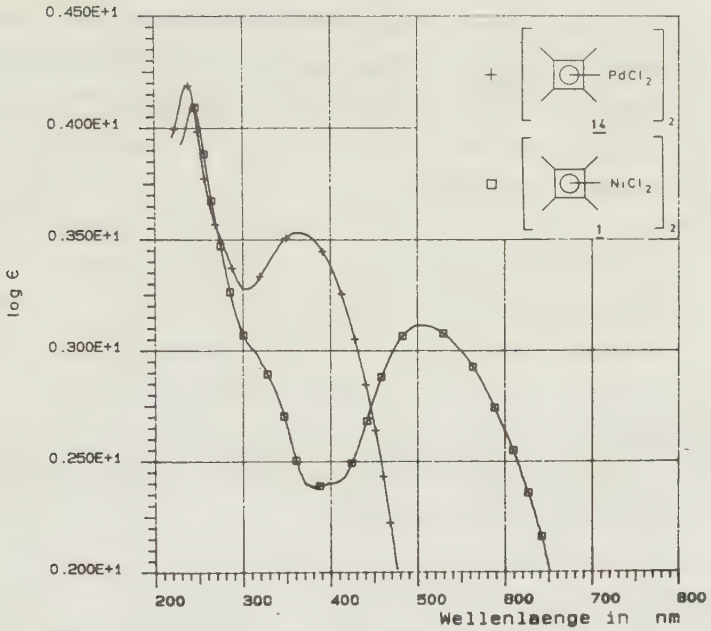


Abb. 5 UV-Spektrum von 14 und 1 in CH_2Cl_2

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) weist erwartungsgemäß die Äquivalenz aller Methylprotonen durch nur ein Signal bei δ =1.53 ppm aus. Das ^{13}C-NMR-Spektrum (H entkoppelt) in CD_2Cl_2 liefert nur zwei Signale. Dies bestätigt sowohl die Äquivalenz aller Methylgruppen als auch die der 4 Ring-C-Atome. Das Signal bei 10.17 ppm ist der Methylgruppe und das bei 116.08 ppm den Cyclobutadien-C-Atomen zuzuordnen.

Das MS-Spektrum liefert weder ein Molekülion, noch charakteristische Fragmentionen, so daß auf eine Diskussion hier verzichtet wird.

Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß 14 ebenso wie der TMB-$NiBr_2$-Komplex [1] dimer vorliegt, wobei beide Ni-Atome über Br-Atome verbrückt sind. Die Metallatome sind tetraedrisch koordiniert. Die Methylgruppen sind in Gegenrichtung zum Zentralatom aus der Ebene des Ringes abgewinkelt.

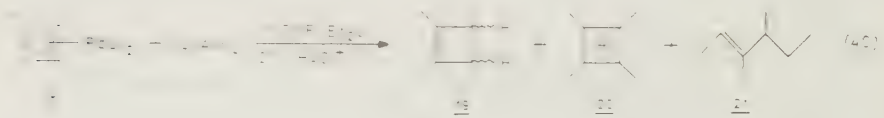
4.3 Chemische Strukturzuordnung

Die spektroskopischen Belege für das Vorliegen eines cyclo-$[CH_3\,C\,C]$-Ringes in 14 sollten durch chemische Nachweise ergänzt werden. Hierzu mußten Nachweis- und Abbaumethoden gewählt werden, die vor allem den C_4-Ring intakt ließen:

1.) Hydrierung mit $LiAlH_4$ und
2.) Oxidation mit wäßrigem $NaNO_2$.

ad 1) Hydrierung

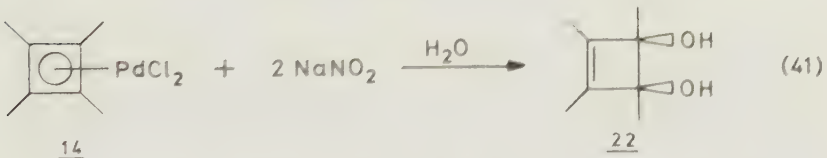
Bei der Umsetzung von 14 mit $LiAlH_4$ in Ether/THF (-15°C) erfolgt alsbald ein rascher Farbwechsel von gelb nach dunkelbraun, wobei dann schwarzes, schwammartiges Ni ausfällt. Die hydrolytische Aufarbeitung liefert in der organischen Phase (GC-MS Kopplung) folgende Produkte: 19, 65.7%; 20, 22.4%; 21, 1.4%.



Die erhaltenen Hydrierungsprodukte 19,20 und 21 belegen das Vorliegen komplexierter [$C_3H_4C_4$]-Gerüste in 14, insbesondere aufgrund der nachgewiesenen cyclischen Kohlenwasserstoffe 19 und 20.

ad 2) Oxidation

Die Umsetzung einer Suspension von 14 mit Na_2NO_2 in Wasser bei 0°C verläuft unter Farbänderung von gelb nach dunkelbraun. Die extraktive (Cyclohexan) Aufarbeitung liefert ausschließlich das cyclische cis-Diol 22 in 42% Ausbeute.



14 22 (41)

Daß 22 entsteht, belegt auch hier die vorgeschlagene Tetramethylcyclobutadien-Struktur in 14.

4.4 Verhalten von 14 gegenüber Mineralsäuren und Lewisbasen

Die Darstellung und Charakterisierung des Pd-Komplexes 14 ist somit gelungen, und damit ein Vergleich der Eigenschaften der homologen Ni-, Pd- und Pt-Komplexe miteinander möglich geworden. Es zeigte sich, daß das TMCb-$PdCl_2$ (14) in Wasser wesentlich schlechter löslich ist als der entsprechende Ni-Komplex 1. Jedoch nimmt die Löslichkeit von 14 bei Zugabe von verdünnten Mineralsäu-

ren (HCl) drastisch zu.

Lewisbasen wie z.B. Phosphane verhalten sich gegenüber den vergleichbaren TMCb-Komplexen des Nickels, Palladiums und Platins analog. Sie bilden 1:1-Addukte.

$$\left[\left(CH_3\right)_4C_4\right] - MCl_2 \cdot R_3P \qquad (42)$$

M= Ni, Pd, Pt ; R= Alkyl, Aryl

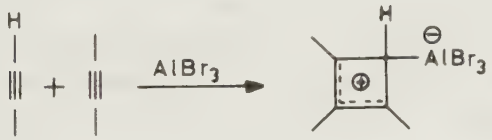
14a

Im Gegensatz hierzu verhalten sich die Komplexe gegenüber CO unterschiedlich. So lagert das $[(CH_3)_4C_4]$-$PtCl_2$ [42)] bei RT 1 Mol CO an, während dies unter vergleichbaren Bedingungen bei den analogen Ni- und Pd-Komplexen 1 bzw. 14 nicht der Fall ist.

5. CO-Ethinylierung

Im bisherigen Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, daß die am $AlCl_3$ ablaufende Cyclodimerisation des 2-Butins durch nachfolgenden Ligandentransfer einen Zugang zu Tetramethyl- substituierten Cb-^{Ü}Metallkomplexen eröffnet. Aufgrund der hierbei gemachten Erfahrungen stellte sich die Frage, ob nicht durch Cyclodimerisation des Acetylens auch Cb-Komplexe darstellbar werden.

Es sei hervorgehoben, daß die Cyclodimerisation des Acetylens an Lewis-Säuren bisher vergeblich versucht wurde. Das Mehrkomponentensystem AlX_3, Ni(0) bzw. Ni(II), sowie der Zusatz von HMB (5) schien jedoch einen Weg zu eröffnen, die hochreaktive Cb-Spezies zu stabilisieren, zumal Hoberg et al. unlängst die Darstellung des unsubstituierten Cb-Ni(II)-Komplexes gelungen ist[25]. Darüber hinaus geht aus einer Veröffentlichung von Hogeveen et al. (1980) aufgrund einer ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung hervor, daß zwischen einem 1-Alkin, dem Propin, und 2-Butin die Cocyclodimerisation bei tiefen Temperaturen erfolgt[43].



(43)

7a

Jedoch gelang den Autoren die Isolierung des Komplexes 7a nicht.

Alle meine Versuche, die Cyclodimerisation des Acetylens bzw. die

Darstellung des Cb-Ni-Komplexes zu erreichen, blieben jedoch erfolglos. Auf eine Wiedergabe der zahlreichen Versuche wird verzichtet.
Es erschien jedoch in diesem Zusammenhang lohnenswert, sich nochmals dem System Acetylen/Nickel zu widmen, zumal, wie in der Einführung dargelegt, die von Reppe am Ni(II) aufgefundene "Cyclopolymerisation" des Acetylens, insbesondere im Primärschritt, nach wie vor weitgehend unverstanden bzw. nicht abgesichert ist.

5.1 Umsetzung von Acetylen mit Ni(II)-Verbindungen

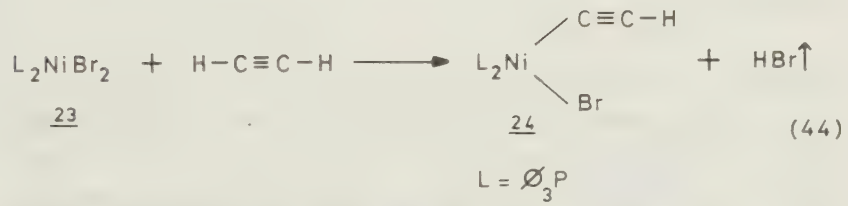
Die ersten orientierenden Versuche mit einem Ni(II)-Salz und Acetylen wurden mit dem in Ethanol gut löslichen $NiBr_2$ durchgeführt. Unter den von mir gewählten Bedingungen (RT, 1 bar) kam es jedoch zu keiner Umsetzung.

Wurde hingegen das ligandmodifizierte $(Ph_3P)_2NiBr_2$ (23), das in organischen Solventien wie CH_2Cl_2 oder THF gut löslich ist, mit Acetylen bei 20°C, 1 bar umgesetzt, so erfolgte eine Reaktion. Nach einer mehrstündigen "Induktionsperiode"[44] trat eine Farbänderung von grün nach gelbbraun ein, worauf sich allmählich ein braunschwarzer Niederschlag abschied, dessen Aussehen auf metallisches Nickel hinwies.

Die Aufarbeitung ergab als Rückstand nur Polyacetylen (Cupren) und Nickel. Im Filtrat konnte zur Überraschung HBr und nach der Protonolyse noch Azulen, Naphthalin und Biphenyl mit Hilfe der GC identifiziert werden. COT ließ sich nur in Spuren nachweisen[45].

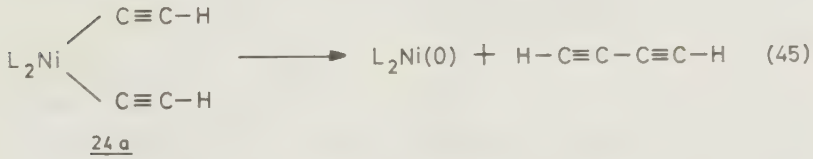
Der unerwartete Befund der HBr-Bildung läßt sich folgendermaßen deuten:

Im Primärschritt reagiert das L_2NiBr_2 (23) (L=Ph_3P) mit Acetylen unter HBr-Abspaltung zur Alkinylnickel-Verbindung 24 gemäß:



(44)

Eine sich anschließende zweite HBr-Abspaltung mit Acetylen könnte dann zur Dialkinylnickel-Verbindung 24a führen, die dann im Zuge einer reduktiven Eliminierung Ni(0) und Butadiin liefert.



(45)

Weitere Reaktionsmöglichkeiten ergeben sich dadurch, daß sowohl 24, als auch 24a mit Acetylen unter Insertion, Cyclisierung und Ni(0)-Abscheidung zu den nachgewiesenen aromatischen Produkten führen könnten. Hierdurch läßt sich auch der Mindergehalt an Wasserstoff in diesen aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber dem eingesetzten Acetylen (C_2H_2) zwanglos verstehen.

Daß Nickelacetylide intermediär auftretende Spezies sein könnten,

ist schon von Reppe [44] diskutiert worden. So schreibt er über die sogenannte "Entwicklung der Katalysatoren": "..., daß unter der Einwirkung des Acetylens die Triphenylphosphin Reste ganz oder zum Teil abgespalten werden, wobei sich wahrscheinlich Nickelacetylide oder Nickelcarbonylacetylide mit mehr oder weniger lose gebundenem Acetylen bilden."

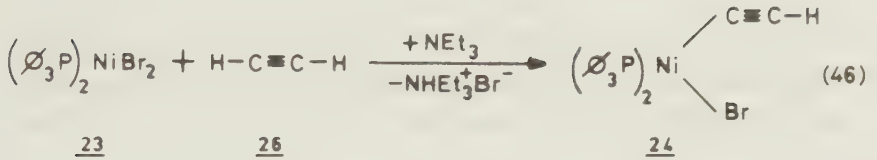
Aufgrund der Beobachtung, daß bei Umsetzung von Acetylen mit L_2NiBr_2 (23) sowohl HBr-Abspaltung als auch Ni(0)-Bildung eintritt, und unter der Annahme, daß hierbei Alkinylnickel-Zwischenstufen durchlaufen werden, richtete ich meine Untersuchung auf den unmittelbaren Nachweis und die Isolierung dieser Intermediate aus.

5.2 Darstellung des Ethinyl-bis(triphenylphosphan)-nickelbromids (24)

Die bei der Umsetzung von L_2NiBr_2 (23) mit C_2H_2 beobachtete HBr-Abspaltung sollte in Gegenwart einer Base wie NEt_3 (25) unter Ammoniumsalzbildung erleichtert werden, sodaß eventuell eine gezielte Mono- oder Diethinylierung des Nickels möglich wird.

Läßt man auf $(Ph_3P)_2NiBr_2$ (23) in THF bei -5°C in Gegenwart von äquimolaren Mengen NEt_3 (25) Acetylen (26a) einwirken, so fällt nach ca. einer halben Stunde ein hellgelber Niederschlag an. Der Niederschlag enthält den gesuchten Monoalkinylnickel-Komplex 24, der noch mit Ammoniumsalz verunreinigt ist. Zur Entfernung wird mit Methanol/Wasser (2:1) bei RT digeriert. Der Rückstand ist ana-

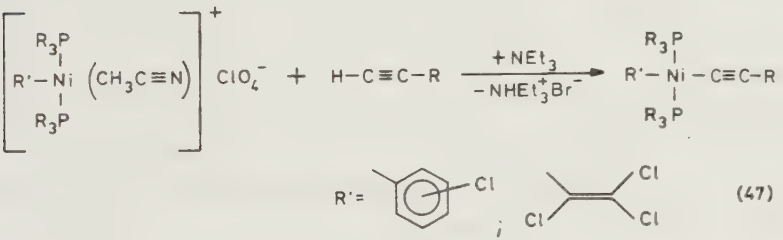
lysenreines 24 (90% Ausbeute).



23 26 24

Das IR-Spektrum (KBr) weist sowohl bei 1965 cm^{-1} (C≡C), als auch bei 3276 cm^{-1} (≡C-H) intensive Banden auf. Aufgrund der ermittelten Bandenlagen ist ein Acetylenkomplex auszuschließen, da die Absorptionsbande für ein π-gebundenes Acetylen bei ca. 1700 cm^{-1} zu erwarten wäre[46].

Bei der Durchsicht der in der Literatur aufgeführten Ethinylnickel-Verbindungen fand ich eine Publikation von Wada et al. [47] aus dem Jahre 1979, in der auch schon eine Monoethinylnickel-Verbindung durch Umsetzung mit Acetylen dargestellt worden war gemäß :



Die von den Autoren dort angegebenen charakteristischen IR-Frequenzen für die C≡C (1937 cm^{-1}) und ≡C-H (3279 cm^{-1}) stimmen

mit denen für Komplex 24 gefundenen sehr gut überein. Auf eine weitere Strukturabsicherung von 24 konnte somit verzichtet werden.

In Anbetracht dieser Ergebnisse richtete sich mein Interesse nun darauf, neuartige Reaktionsmöglichkeiten des auf einfachem Wege zugänglichen Ethinylnickel-Komplexes 24 zu finden.

5.3 Darstellung des Ethinyl-(CO)-bis(triphenylphosphan)-nickelbromids (27)

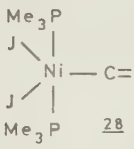
Bei Einwirkung von CO (1 bar) auf den in Ether bei -30°C suspendierten Komplex 24 wurde innerhalb einer halben Stunde 1 Moläquivalent CO aufgenommen, wobei sich die Farbe der Verbindung 24 von gelb nach hellbraun änderte. Zweistündiges Nachreagieren und Filtration bei -78°C ergab den Komplex 27 nahezu quantitativ.

(48)

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt, daß in 27 nur eine geringfügige Verschiebung der Acetylidbande von 1965 cm^{-1} (Ausgangskomplex 24) nach 1973 cm^{-1} eingetreten war. Im Bereich von 2035 cm^{-1} wird eine starke CO-Absorptionsbande beobachtet.

Aus den Arbeiten von Dartiguenave et al., die die reversible CO-Anlagerung an Bis(phosphan)-Ni(II)-Salze in Lösungsmitteln wie

CH_2Cl_2 untersuchten, sind genaue IR-Frequenzangaben für die CO-Banden bekannt. Sie treten im Bereich von 2003 bis 2040 cm^{-1} auf und sind abhängig von der Basizität sowohl des Liganden, als auch des Anions. Der molekulare Aufbau dieser Verbindungen wurde am Beispiel des $((CH_3)_3P)_2(CO)\text{-}NiJ_2$ (28) durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [48].



(49)

28

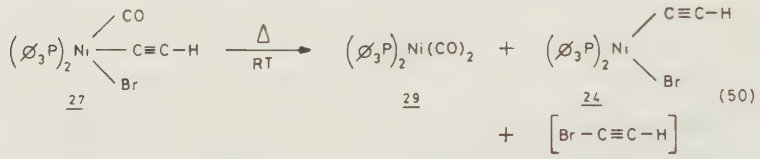
Das ^{31}P-NMR-Spektrum von 27 weist nur ein Signal bei 24.1 ppm aus; das spricht wie bei 28 ebenfalls für eine trigonal-bipyramidale Anordnung eines pentakoordinierten Ni(II)-Komplexes.

Bemerkenswert ist jedoch, daß die Anlagerung von CO an 24 bei RT irreversibel ist. Auf diesen auffälligen Unterschied zu den von Dartiguenave untersuchten Komplextypen 28, die schon bei RT das CO reversibel abspalten, soll im folgenden Kapitel eingegangen werden.

5.4 Eigenschaften von 27

Der bei -30°C dargestellte Komplex 27 veränderte beim Erwärmen auf RT die Farbe von braun nach hellbeige. Ganz offensichtlich erfolgt eine Reaktion, bei der jedoch keine CO-Abspaltung festzustellen

war. Um einen Einblick in die Produktbildung zu erhalten, wurden IR-Spektren in verschiedenen Zeitintervallen beim Erwärmen auf RT aufgenommen. Jetzt zeigte sich, daß die CO-Bande von 2035 cm^{-1} allmählich verschwindet, während im gleichen Maße zwei neue Banden bei 1910 cm^{-1} und 1990 cm^{-1}, die ebenfalls CO-Schwingungen zuzuordnen sind, auftreten. Darüber hinaus erfolgt gleichzeitig eine Verschiebung der C≡C Banden von 1973 cm^{-1} nach 1965 cm^{-1}. Die gemessenen Bandenverschiebungen lassen sich durch eine Umwandlung von 27 unter Bildung von $(Ph_3P)_2Ni(CO)_2$ (29) und 24 erklären.



27 29 24 (50)

Die Bildung von 29 und 24 aus 27 konnte durch Vergleich der IR-Spektren mit authentischem Material abgesichert werden[49].

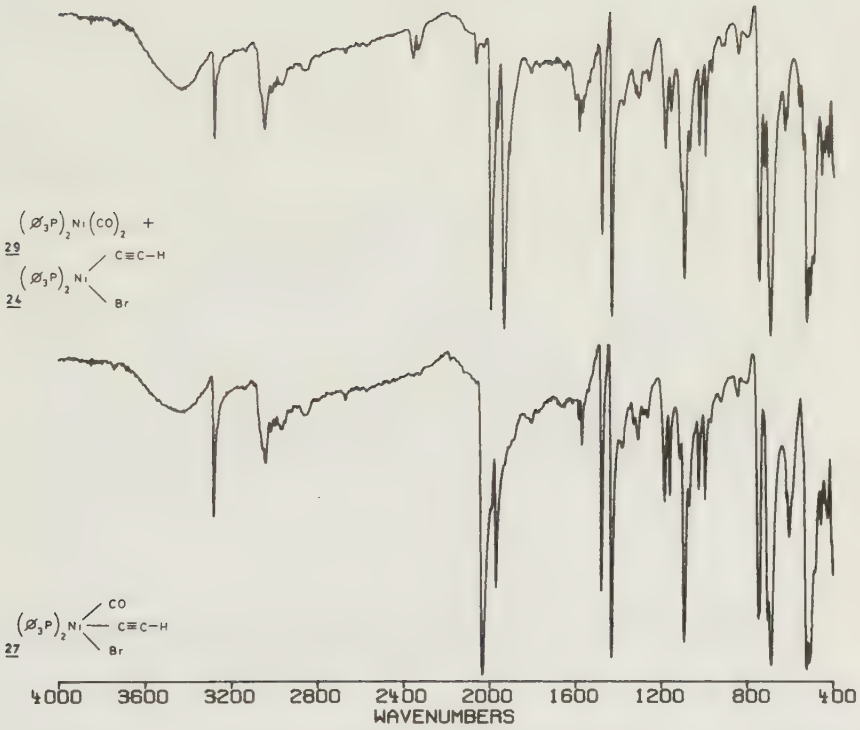


Abb. 6 IR-Spektrum von 24 und 29 bei RT und von 27 bei -30°C

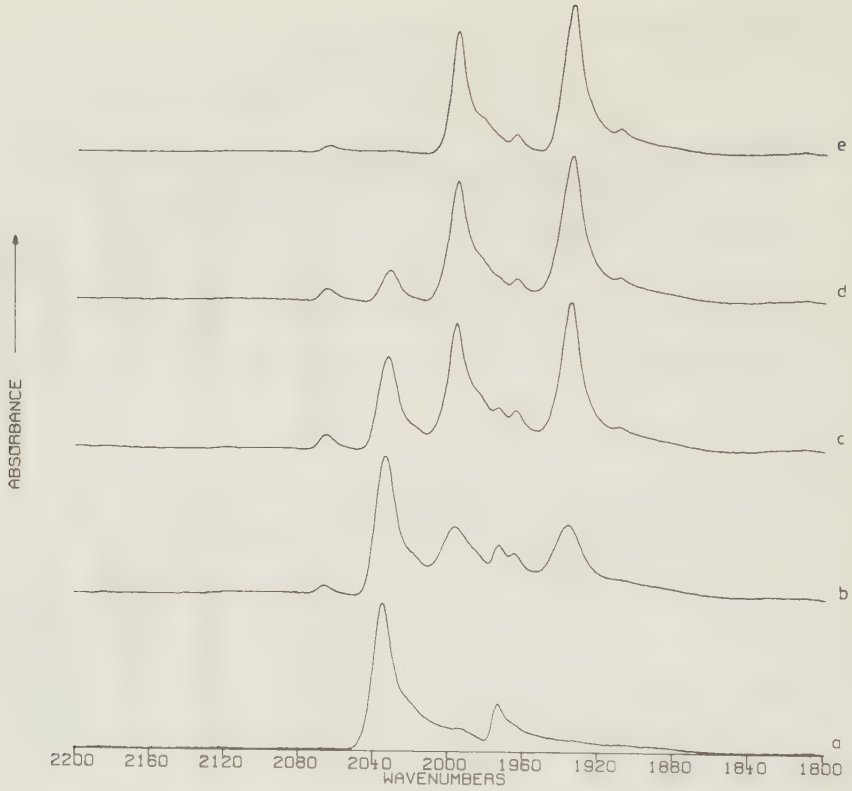


Abb. 7 IR-Spektren (Ausschnitte) von 27 bei verschiedenen Temperaturen (a: -30°C ... e: RT)

Die hier aufgefundene Umwandlung von 27 in 24 und 29 verläuft bezüglich 29 quantitativ, wenn man 27 in Methanol bei RT mit CO umsetzt.

$$\underline{27} \xrightarrow[RT]{MeOH/CO} \underset{\underline{29}}{\left(\varnothing_3P\right)_2Ni(CO)_2} + \ldots \qquad (51)$$

Eine Aussage über den Verbleib des hierbei formal entstehenden Br-C≡C-H bzw. der daraus abzuleitenden Folgeprodukte kann noch nicht gemacht werden.
Die Verbindung 27 ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und wird auch ohne zusätzliches CO schon bei RT zu 29 reduziert. Die thermische Instabilität von 27 korreliert mit der auf S. 36 angeführten Beobachtung, daß bei Umsetzung von Acetylen mit 23 ebenfalls Ni(0) anfällt. Da aber die Einwirkung von C_2H_2 auf Ni(II)-Salze in Abwesenheit von CO ebenfalls zu Ni(0) geführt hatte, galt es zu prüfen, ob Dialkinylnickel-Verbindungen im Zuge einer reduktiven Eliminierung Ni(0) liefern.

6. C-C-Verknüpfung unter reduktiver Eliminierung von Dialkinylnickel-Verbindungen

In Anlehnung an die vorstehenden Ergebnisse wurde nun die Umsetzung von NiX_2 mit 1-Alkinen in Gegenwart tertiärer Amine untersucht.

Von Acetylen ist bekannt, daß es sehr leicht polymerisiert. Die Verwendung eines monosubstituierten Alkins wie z.B. Phenylacetylen (PA) (26b) sollte bei Umsetzung mit NiX_2 einen überschaubareren Reaktionsverlauf und eine einfachere Aufarbeitung ermöglichen. Da

zudem die C-H-Acidität des PA (26b) in der Größenordnung des Acetylens liegt, sollte ein Wechsel vom C_2H_2 zum PhC_2H kaum Reaktivitätseinbußen nach sich ziehen[50].

$$R-C\equiv C-H + B \rightleftharpoons R-C\equiv C^{\ominus} + BH^{\oplus} \qquad (52)$$

$$pK_{a\ Acetylen} = 25$$

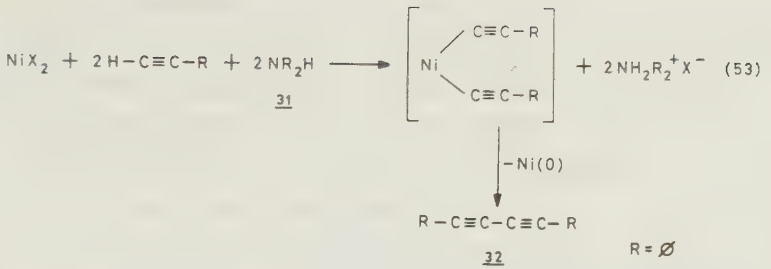
$$pK_{a\ PA} = 28{,}8$$

In Übereinstimmung hiermit sei die bekannte Cu(I)-induzierte "Glaserkupplung"[51] angeführt, die zur Darstellung von 1,4-Diphenylbutadiin (32) präparative Anwendung findet.

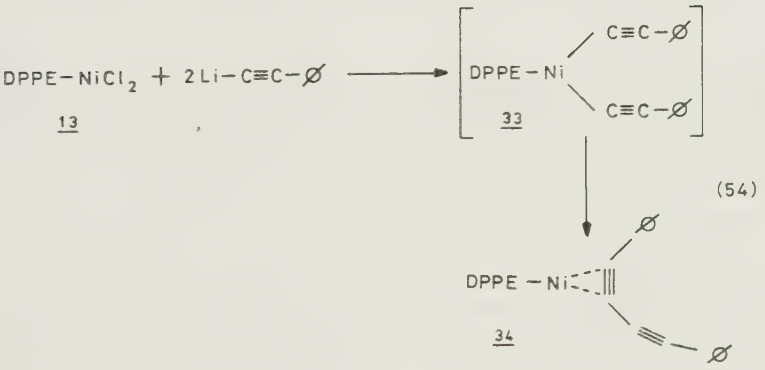
Nachdem mehrere Ni(II)-Salze getestet wurden, erwies sich für den vorliegenden Fall das $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30) als besonders zweckmäßig.

Läßt man auf $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30) in THF bei 50°C zwei Teile PA (26b) einwirken, so scheidet sich sehr rasch Nickel ab. 1,4-Diphenylbutadiin (32) wird nach der Hydrolyse in über 80% Ausbeute erhalten.

Daraus kann gefolgert werden, daß auch die Umsetzung von $NiBr_2$ mit 1-Alkinen zunächst zur Zwischenstufe einer Dialkinylnickel-Verbindung führt. Im Zuge einer reduktiven C-C-Verknüpfung der beiden Phenylalkinyle entsteht dann Ni(0) und 1,4-Diphenylbutadiin (32).



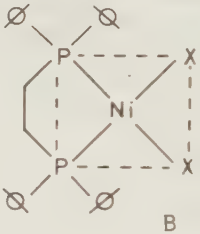
Ist dies richtig, dann sollte ein auf unabhängigem Wege dargestelltes Dialkinylnickel ein analoges Verhalten zeigen.
Zu diesem Zwecke wurde das DPPE-$NiCl_2$ (13) mit zwei Moläquivalenten Phenylethinyllithium in CH_2Cl_2 bei -40°C umgesetzt. Nach Erwärmen auf RT und Filtration vom LiCl wurde statt des erwarteten Bis(phenylethinyl)-(DPPE)-Ni(II)-Komplexes (33) der 1,4-Diphenylbutadiin-(DPPE)-Ni(0)-Komplex (34) in 80% Ausbeute erhalten.



Somit entsteht zwar zunächst eine Dialkinylnickelspezies 33, diese ist jedoch unter den vorgegebenen Bedingungen nicht stabil und lagert unmittelbar in den stabilen Alkin-Komplex 34 um. Wird hingegen PhC_2Li mit einem $(R_3P)_2$-NiX_2 umgesetzt, welches zur Stabilisierung zwei einzähnige Phosphane (R_3P; R=Alkyl, Aryl) trägt, so wird die gesuchte Dialkinylnickel-Verbindung isolierbar[52].

Dieser drastische Stabilitätsunterschied läßt sich durch eine unterschiedliche Anordnung der Liganden um das Zentralatom erklären. Legt man eine quadratisch-planare Geometrie der Liganden zugrunde, wie dies für Ni(II) die Regel ist, so besetzen die nicht chelatisierenden, einzähnigen Phosphane die trans-Position A.

A



B

(55)

Hingegen liegen bei chelatisierenden Phosphanen, wie bei DPPE, die beiden Alkinylreste zwangsläufig in einer cis-Anordnung B.
Zweizähnige Liganden fördern demnach, im Gegensatz zu den einzähnigen, die C-C-Verknüpfung unter Reduktion zu Ni(0).

Damit stellt sich die Frage, was im Komplex 27 variiert werden muß, um eine Einschiebung des komplexierten CO in eine Alkinylnickel-Bindung zu erreichen ist.

Dazu bieten sich zwei Alternativen an:

a) Verwendung eines zweizähnigen Liganden und

b) Zugabe einer die C-C-Verknüpfung einleitenden Komponente.

Da die mit $NHEt_2$ (31) als Reagenz durchgeführten Experimente sogleich positive Ergebnisse zeigten, wurde der Einfluß chelatisierender Liganden nicht mehr in die Untersuchung einbezogen.

7. Umsetzung von 27 mit $NHEt_2$ (31)

Im Komplex 27 sind sowohl ein Substituent, als auch ein Ligand jeweils über ein C-Atom mit dem zentralen Nickel verbunden:

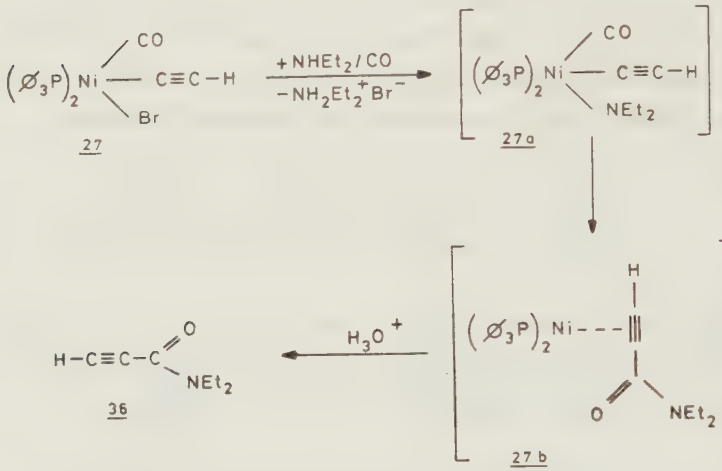
a) Eine Alkinylgruppe über einer Ni-C-σ-Bindung und

b) ein CO-Molekül über eine Donator-Akzeptor-Bindung Ni $\rightleftharpoons$ |C=O.

Die angestrebte C-C-Verknüpfung bzw. CO-Einschiebung ließ sich nun am besten unter dem Einfluß von $NHEt_2$ (31) erzielen.

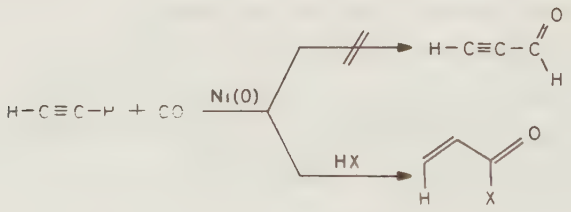
Läßt man zu einer Suspension von 27 in Ether bei -30°C unter CO-Atmosphäre (1 bar) zwei Teile Diethylamin ($NHEt_2$) (31) tropfen, so entsteht eine rote Lösung, aus der allmählich $NH_2Et_2^+Br^-$ (35) ausfällt. Die nach der Filtration erhaltene rote Lösung wurde anschließend hydrolytisch aufgearbeitet.

Als Produkt fiel Diethylpropiolsäureamid (36) in ca. 70% Ausbeute an. Demnach war neben der C-C-Verknüpfung auch die Hilfsbase $NHEt_2$ (31) in die Reaktion einbezogen worden.



27 27a 27b 36 (56)

An dieser Stelle sei angemerkt, daß auch schon Reppe nach der hier beobachteten CO-Ethinylierung gesucht hat, diese jedoch nicht realisieren konnte[53].

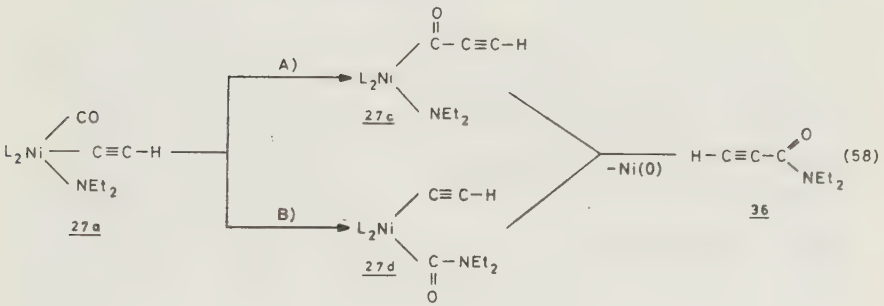


(57)

Mögliche Zwischenstufen dieser Reaktion lassen sich folgendermaßen wiedergeben. Zunächst erfolgt eine Substitution des Br^- durch den NEt_2^--Rest zu 27a.

Die CO-Insertion kann dann auf zwei Wegen erfolgen:

A) Insertion in die Ni-C Bindung zu 27c
oder
B) Insertion in die Ni-N Bindung zu 27d



(58)

Im Zuge einer reduktiven Eliminierung wird dann in beiden Fällen neben Ni(0) das Produkt 36 gebildet.

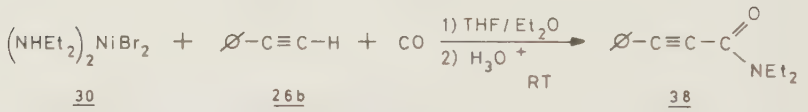
Im vorliegenden Fall wurde das CO-Ethinylierungsprodukt 36 durch eine schrittweise Synthese über die isolierten Ni-Komplexe 24 und 27 erreicht. Diese mehrstufige Reaktionsfolge sollte nun durch ein Eintopfverfahren vereinfacht werden.

7.1 Darstellung von Phenylpropiolsäurediethylamid (38)

Für das Eintopfverfahren schien es zweckmäßiger zu sein statt des sehr reaktiven Acetylens zunächst ein monosubstituiertes Alkin, das Phenylacetylen (26b), einzusetzen.

Vorversuche zeigten, daß wiederum das Nickelsalz $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30) am geeignetsten ist.

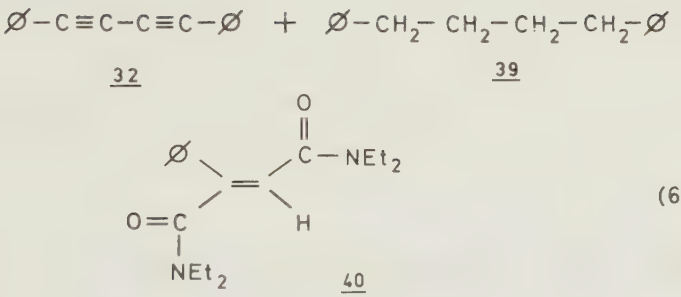
Tropft man zu einer Suspension von $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30) in THF bei 20°C eine Lösung von PA (26b) in Ether unter CO Atmosphäre (1 bar), so tritt eine Farbänderung von blau nach hellgrün auf. Der Fortgang der Reaktion wird durch das allmählich ausfallende, farblose $NH_2Et_2^+Br^-$ (35) angezeigt. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung des Filtrates wird auch hier das 36 entsprechende Ethinylierungsprodukt 38 in ca. 60% Ausbeute erhalten.



(59)

Dieses Ergebnis bestätigt, daß auch in einem Eintopfverfahren die Ethinylierungsreaktion durchführbar ist.

Bei dieser Reaktionsführung entstehen jedoch auch Nebenprodukte und zwar 32, 39 und 40.



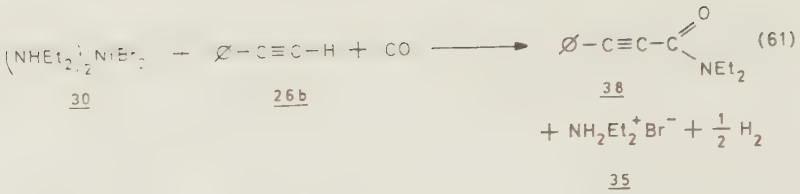
32 39

40 (60)

Nicht überraschend ist die Bildung von 1,4-Diphenylbutadiin (32) (ca.20%). Wie auf S. 46 dargelegt, bildet sich 32 in Konkurrenz zur CO-Ethinylierung. Die zu 32 führende C-C-Verknüpfung sollte unterdrückt werden, wenn die Umsetzung unter erhöhtem CO-Partialdruck durchgeführt wird, was tatsächlich im Autoklavenversuch (ca. 10 bar) bestätigt werden konnte.

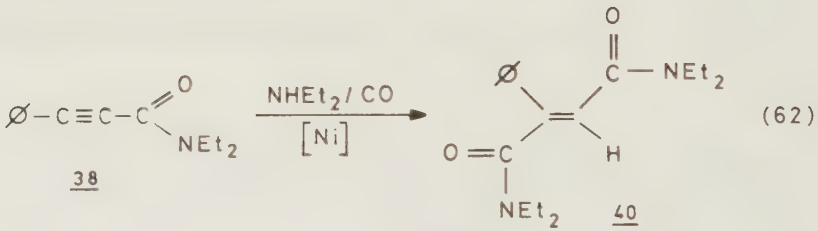
Das Ethinylierungsprodukt 38 wird jetzt, bezogen auf eingesetztes Nickel, in über 90% Ausbeute erhalten. Bei dieser Arbeitsweise wird 32 nur noch in Spuren gebildet.

Bei den Normaldruckversuchen wird das Hydrierungsprodukt von 32, das 1,4-Diphenylbutan (39), in ca. 3-4% Ausbeute erhalten. Die Bildung dieser Verbindung wird verständlich, wenn man die Bruttogleichung dieser CO-Ethinylierungsreaktion betrachtet. Neben dem Produkt 38 und dem Ammoniumsalz 35 entsteht zusätzlich Wasserstoff, der katalytisch übertragen wird.



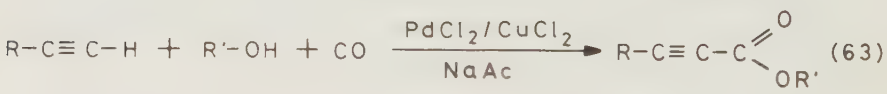
(61)

Schließlich kann die Verbindung 40 formal als Produkt einer Aufbaureaktion aus 38 mit CO und $NHEt_2$ (31) im Sinne der Reppeschen Acrylsäure-Synthese[54] verstanden werden. In Übereinstimmung hiermit wird 40 bis zu ca. 7% gebildet, wenn PA (26b) mit 30 im Unterschuß umgesetzt wird.



(62)

1980 berichteten Tsuji et al. über die Ethinylierung von 1-Alkinen mit CO und Alkoholen[55].



(63)

Die Autoren geben an, daß die Reaktion, bezogen auf Pd, katalytisch verläuft. Jedoch gelang ihnen die Umsetzung nur für monosubstituierte Alkine R-C≡C-H, mit R=Phenyl bzw. Cyclopentyl.

Die bei der Verwendung von PA gemachten Erfahrungen galt es nun auf Acetylen anzuwenden.

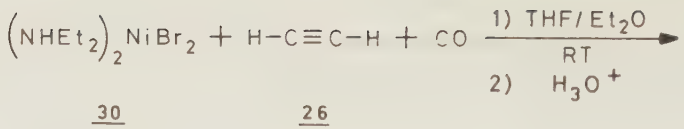
7.2 Darstellung des Diethylpropiolsäureamids (36)

Erste orientierende Versuche zur Umsetzung von Acetylen (26) mit Ni(II)-Salzen ergaben, daß die CO-Ethinylierung nur dann erfolgreich verläuft, wenn genaue Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Aus diesem Grund schildere ich die Versuchsdurchführung im Detail:

In einem 200 ml-V2A-Autoklaven wird zunächst das $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30) in THF/Ether (2:1) bei -40°C vorgelegt und dann C_2H_2 (26) eingeleitet. Die Acetylenmenge kann variiert werden, wobei die optimalen Bedingungen bei einem Molverhältnis von 30:26a=1:4 liegen. Anschließend wird in der Kälte CO bis zu ca. 10 bar aufgepreßt und dann unter Rühren auf RT erwärmt. Nach zwei Tagen Reaktionszeit bei ca. 20°C wird vom Ammoniumsalz abfiltriert und das hellbraune Filtrat unter schwach sauren Bedingungen hydrolysiert. Anschließend wird mit Ether/$CHCl_3$ extrahiert. Die Produkte werden mit Hilfe der Säulenchromatographie getrennt.

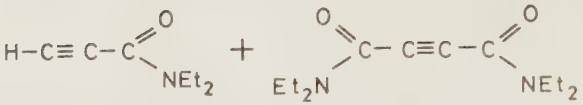
Es sei besonders hervorgehoben, daß unter diesen Arbeitsbedingungen kein Polyacetylen entsteht.

Erhalten werden 36 (max. 20%) und 41 (40%).



30 26

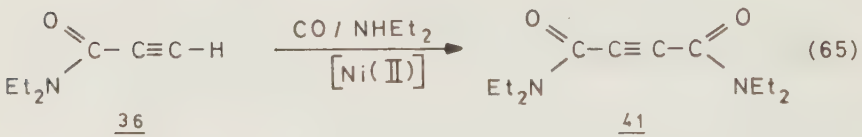
(64)



36 41

Die Bildung von 36 und 41 belegt eindeutig, daß auch Acetylen einer CO-Ethinylierung in Gegenwart von Ni(II)-Salzen zugänglich ist.

Daß 41 entsteht zeigt, daß die Reaktion nicht auf der Stufe des Monocarbonylierungsproduktes 36 stehen bleibt. Dies ist nicht verwunderlich, wenn der (-M)-Effekt der Säureamidgruppe in 36 berücksichtigt wird, d.h. 36 ist acider, als das eingesetzte Acetylen (26a).



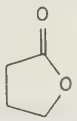
36 41

(65)

36 sollte dann bevorzugt gebildet werden, wenn Acetylen als Reaktand im Überschuß angeboten wird, d.h. es müßte unter

Acetylenüberdruck gearbeitet werden. Diese Versuche wurden noch nicht durchgeführt.

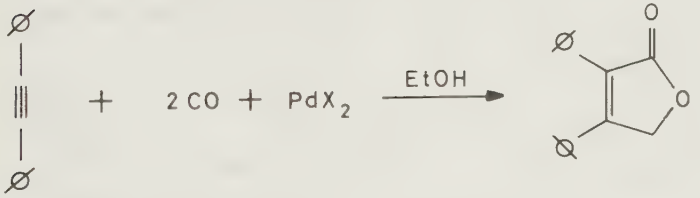
Wie schon bei der Reaktion mit PA (26b) (siehe S. 53) treten auch hier Nebenprodukte auf. So fällt hier als Hydrierungsprodukt das γ-Butyrolacton (42) in 8% an. Die Bildung von 42 ist so zu erklären:
Zunächst entsteht aus einem Mol Acetylen und 2 Mol CO ein ungesättigtes Lacton, welches dann 1 Mol des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs aufnimmt und in 42 übergeht.



(66)

42

Die katalytische Bildung von ungesättigten Lactonen aus Alkinen und CO ist sowohl am Ni, als auch am Pd beschrieben[56].



(67)

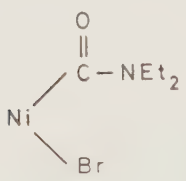
Als weiteres Nebenprodukt erhält man das Diethylformamid (43) (ca. 2%), dessen Bildung in Anlehnung an die Arbeiten von Reppe über die Carbonylierung von Aminen verständlich ist[54].

Die bisher erzielten Ergebnisse lassen folgende Zwischenbilanz zu: Zur anfänglichen Intention, einen Einblick in den Reaktionsverlauf der COT-Synthese zu erhalten, haben diese Untersuchungen unmittelbar nicht beitragen können. Es konnte jedoch ein wichtiger Primärschritt der Reaktion zwischen Ni(II)-Salzen und Acetylen abgesichert und schließlich zur CO-Ethinylierung präparativ genutzt werden.

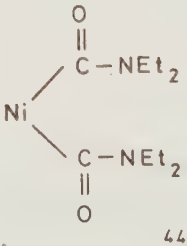
8. Darstellung von Bis(diethyl)oxalsäureamid (45)

Der Befund, daß Diethylformamid (43) als Nebenprodukt der CO-Ethinylierung gefunden wurde, regte dazu an, CO und das sekundäre Amin ($NHEt_2$) (31) in Gegenwart des Ni(II)-Salzes $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30), auch in Abwesenheit von C_2H_2 (26), umzusetzen.

Dabei ging ich von der Annahme aus, daß wiederum unter Ammoniumsalzbildung $(NH_2Et_2)^+Br^-$ (35) im ersten Reaktionsschritt zunächst die Monoformylamidnickel-Verbindung 44a entsteht, die dann in einem weiteren Reaktionsschritt die Bisformylamidnickel-Spezies 44b bildet:



44a



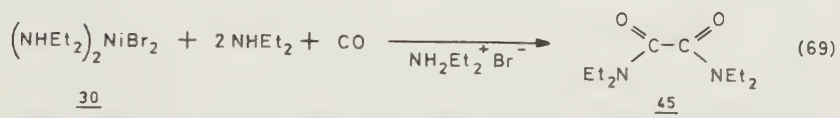
44b

(68)

44b könnte dann mit den beiden vorliegenden Ni-C-σ-Bindungen im Zuge einer reduktiven Eliminierung zum Oxalsäurederivat 45 abreagieren.

Setzt man $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30) in THF/Ether (2:1) bei RT mit CO (1 bar) um so ist auch nach 48h keine Reaktion zu beobachten. Eine Wiederholung im Autoklaven bei 30 bar CO und 40°C führte ebenfalls im Verlauf von 2 Tagen nicht zur Reaktion. Daraufhin wurde in einem weiteren Versuch $(NHEt_2)_2NiBr_2$ (30) unter Zusatz von $NHEt_2$ (31) im Molverhältnis 1:2 in THF/Ether bei RT mit CO (1 bar) umgesetzt.

Jetzt wurde schon nach einer Inkubationszeit von ca. einer halben Stunde eine Farbänderung von blau über dunkelrot nach hellgrün beobachtet, wobei gleichzeitig eine stetige CO-Aufnahme eintrat. Der Fortgang der Reaktion war wiederum an der Ammoniumsalzbildung $(NH_2Et_2)^+Br^-$ (35) zu erkennen. Das Filtrat wurde der üblichen Aufarbeitung (S. 55) unterworfen. Tatsächlich konnte nun das Oxalsäurederivat 45 in über 80% Ausbeute isoliert werden:



30 45 (69)

Die nickelinduzierte Bildung des Oxalsäurederivates (45) ist eine neuartige Variante der Carbonylierung von Aminen und wurde am

Nickel bisher nicht beobachtet[57].

Eine Literaturrecherche ergab, daß die Bildung von Oxalsäurederivaten schon 1966 von Tsuji et al. am Palladium beobachtet worden war[58]. Jedoch besteht der wesentliche Unterschied der zwar analogen Reaktion darin, daß die palladiumkatalysierte Umsetzung Temperaturen von 180°C und Drucke von 100 bar erforderlich macht, wohingegen dies am Nickel bei RT und 1 bar CO möglich ist.

Die überraschend einfache Bildung des Bis(diethyl)oxalsäureamids (45) aus sekundärem Amin 31 und CO wirft Fragen nach dem detailierten Reaktionsablauf auf.

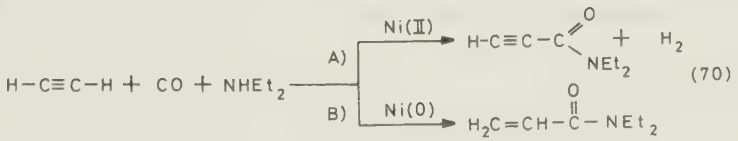
Die Bildung von 45 kann dann zwanglos verstanden werden, wenn man annimmt, daß die Bisformylamidnickel-Stufe 44b durchlaufen wird. Jedoch liegen zur Zeit noch keine experimentell gesicherten Ergebnisse vor, die diese Annahme belegen könnten.

Angemerkt sei noch, daß in den Gaschromatogrammen der Produkte der Propiolsäureamidsynthese aus C_2H_2, $NHEt_2$ und CO (S. 55) das Oxalsäurederivat 45 (ca. 0.1%) nachzuweisen ist.

Im letzten Kapitel werden nun einige mechanistische Überlegungen sowohl zur Bildung des Oxalsäurederivates, als auch zur CO-Ethinylierung entwickelt, wobei die gemeinsamen Aspekte des Reaktionsablaufs hervorgehoben werden.

9. Zum Mechanismus der CO-Ethinylierung und der Bildung des Bis(diethyl)oxalsäureamids

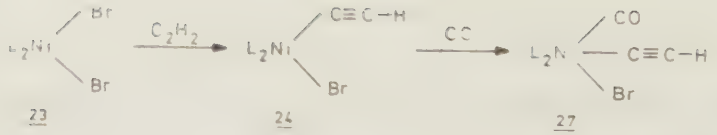
Die hier aufgefundene CO-Ethinylierung A ist mit der stöchiometrischen Acrylsäuresynthese B in gewisser Weise vergleichbar. Die grundsätzlichen Unterschiede beider Reaktionen sollen jedoch einander gegenübergestellt werden:



(70)

Während gemäß A formal Wasserstoff freigesetzt wird und z.B. in Form der Hydrierungsprodukte wie 1,4-Diphenylbutan (39) und γ-Butyrolacton (42) nachgewiesen werden kann, erfolgt bei B eine Hydrierung der Dreifachbindung. Außerdem wird die Reaktion B unter sauren, protischen und A unter basischen, aprotischen Bedingungen durchgeführt.

Einzelne Schritte der Ethinylierungsreaktion konnten durch Isolierung der Komplexe 24 und 27 belegt werden. Der formale Reaktionsablauf kann somit folgendermaßen wiedergegeben werden:



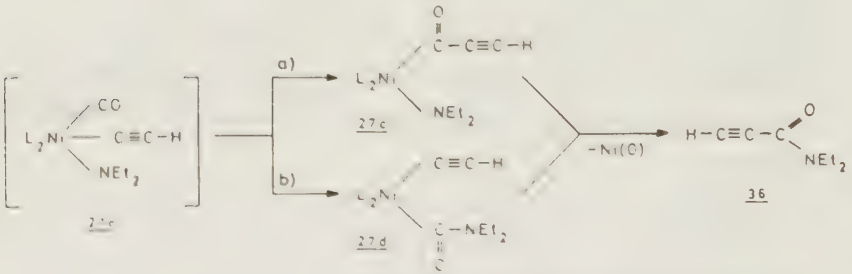
23 24 27 (71)

Im ersten Schritt entsteht aus 23 unter HBr-Abspaltung der Monoalkinylnickel-Komplex 24, der dann ein Molekül CO anlagert zu 27. Die Umsetzung von 27 mit $NHEt_2$ (31) liefert unter erneuter HBr-Abspaltung (Substitution des Br durch NR_2) eine Alkinylamidnickel-Spezies (27a).

Grundsätzlich bestehen zwei CO-Insertionswege:

a) Unter C-C-Verknüpfung zu 27c und

b) unter C-N-Verknüpfung zu 27d.

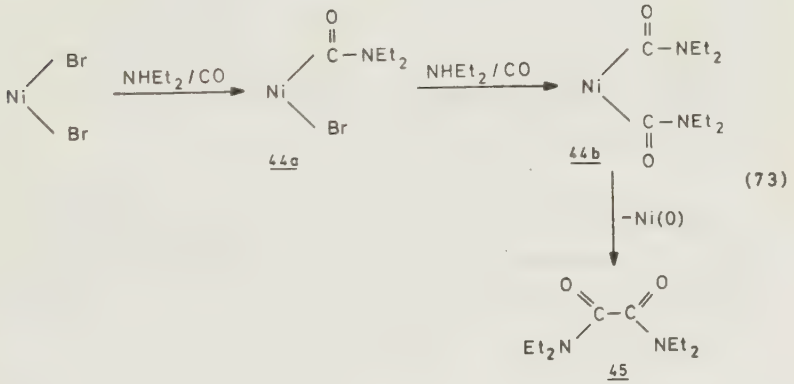


27a 27c 27d 36 (72)

Es darf als gesichert angesehen werden, daß der Kohlenstoff des koordinierten Kohlenmonoxids elektrophiles Verhalten zeigt.

Infolge der Nucleophilie des Carbonyl-C-Atoms in 27 ist der Einschub in die Ni-N-Bindung zu 27d gegenüber dem Einschub zu 27c bevorzugt[59].

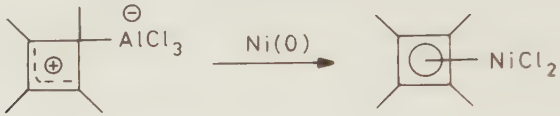
In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, daß das gemäß a zu erwartende Protonolyseprodukt in Form des Propargylaldehyds, H-C≡C-CHO, nicht nachgewiesen werden konnte. Darüber hinaus belegen sowohl die Entstehung des Diethylformamids (43), als auch die überaus glatte Bildung des Oxalsäurederivates 45 die Reaktionsfolge b.



(73)

10. Zusammenfassung

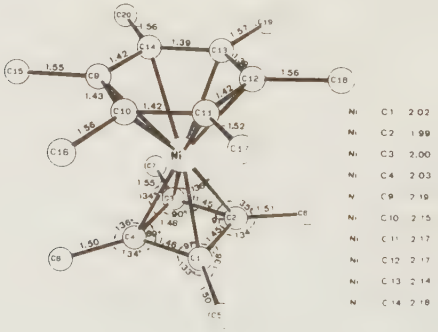
1.) Aus dem bekannten $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$ σ-Komplex 7 entsteht mit Ni(0) in Gegenwart des "Oxidationsmittels $AlCl_3/CH_2Cl_2$" im Sinne eines Ligandentransfers der Tetramethylcyclobutadien nickel π-Komplex 1.



7 1

2.) Der Ligandentransfer gemäß 7 → 1 gelingt auch unmittelbar mit Ni(II)-Verbindungen wie DPPE-$NiCl_2$ (13).

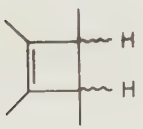
3.) In Gegenwart von Aromaten wie Hexamethylbenzol (5) reagiert 7 mit Ni(0) zu einem neuartigen Verbindungstyp, dem Cyclobutadien-Nickel-Aromaten-Sandwich-Komplex (11), der im Kristall pro Formeleinheit noch zwei Moleküle Aluminat enthält.



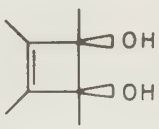
4.) Mit Hilfe des Ligandentransfers ist aus 7 auch das bisher unbekannte $[(CH_3)_4C_4]$-$PdCl_2$ (14) zugänglich.

14

5.) Neben der spektroskopischen Strukturabsicherung von 14 konnte chemisch der Cyclo-C_4-Ligand an Hand seiner Hydrierungs- 19 und Oxidationsprodukte 22 nachgewiesen werden.

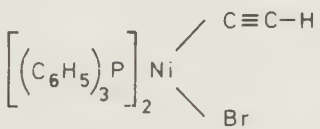


19



22

6.) Bis(triphenylphosphan)-$NiBr_2$ (23) reagiert mit Acetylen in Gegenwart von NEt_3 zum Monoalkinyl-bis(triphenylphosphan)-NiBr (24).

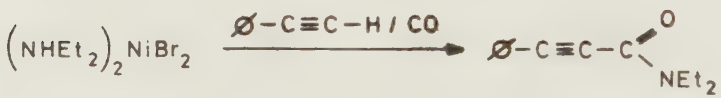


24

7.) 24 nimmt bei -30°C und 1 bar ein Mol CO auf unter Bildung von 27. Aus 27 wird durch Einwirkung von $NHEt_2$ eine CO-Insertion initiiert, worauf im Zuge einer reduktiven Eliminierung das CO-Ethinylierungsprodukt 36 in 70% Ausbeute anfällt.

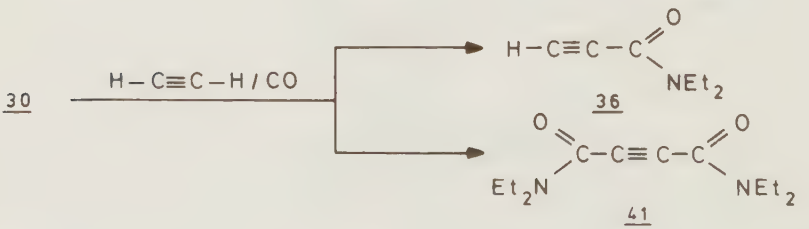
27 36

8.) In einem Eintopfverfahren reagiert Phenylacetylen mit $NHEt_2$ und CO in Gegenwart des Ni(II)-Salzes 30 zum Phenylpropiolsäurediethylamid (38) (90% Ausbeute).



30 38

9.) Auch Acetylen reagiert mit $NHEt_2$, CO und dem Ni(II)-Salz 30 in einem Eintopfverfahren zu den Ethinylierungsprodukten 36 und 41.



36 41

10.) Das Ni(II)-Salz 30 induziert die C-C-Verknüpfung zweier CO-Moleküle (20°C, 1 bar) zum Bis(diethyl)oxalsäureamid (45) (80% Ausbeute).

45

11.) Die Mechanismen dieser neuartigen am Nickel verlaufenden C-C-Kupplungsreaktionen werden diskutiert.

E Experimenteller Teil

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Ein Teil der in dieser Arbeit untersuchten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden alle Operationen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel:

Hexan, Cyclohexan, Diethylether und Toluol wurden zunächst über $CaCl_2$ und Na-Draht vorgetrocknet. Anschließend wurden sie unter Argon in Umlaufapparaturen über K/Na-Legierung destilliert.

THF wurde mit KOH/CuCl vorgetrocknet und zweimal über $NaAlEt_4$ destilliert.

Acetonitril und Benzonitril wurden über P_2O_5 getrocknet. Nach der Filtration wurde Acetonitril über CaH_2, und Benzonitril über K_2CO_3 destilliert[60].

CH_2Cl_2, CH_2Br_2 und $CHCl_3$ wurden mit ca. 2N H_2SO_4 und 2N NaOH ausgeschüttelt und dann mit Wasser neutralgewaschen. Anschließend wurden sie mit $CaCl_2$ getrocknet und zweimal über CaH_2 destilliert. CH_2Br_2 wurde lichtgeschützt aufbewahrt.

Gase:

C_2H_2 wurde folgenden Reinigungsoperationen unterzogen:

1. Durchleiten durch konz. H_2SO_4,
2. KOH- und 3. $CaCl_2$-Trockentürme,
4. $Al(C_4H_9)_2OC_4H_9$/Petrolether (1/1) und
5. Ausfrieren der Restverunreinigungen in einer Kühlfalle (-78°C).

CO wurde mit einer Lösung von $Al(C_4H_9)_2OC_4H_9$/Petrolether (1/1)

getrocknet.

Verbindungen:

1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und Triphenylphosphan waren im Institut vorrätig und wurden im HV getrocknet.

Triethyl- und Diethylamin wurden mit KOH getrocknet, dann wurde abfiltriert und schließlich über KOH destilliert.

2-Butin wurde mir freundlicherweise von R. Rienäcker in 95% Reinheit zur Verfügung gestellt und über CaH_2 absolutiert.

Das Hexamethylbenzol wurde von der Fa. FLUKA bezogen.

Aluminiumverbindungen:

Das von der Fa. Merck bezogene $AlCl_3$ wurde zur Reinigung zweimal mit Aluminiumflittern sublimiert.

$LiAlH_4$ stand mir zur Verfügung.

Übergangsmetallverbindungen:

Das von der Fa. Ventron bezogene $NiBr_2$ (ultrapur) wurde bei 140°C 24h im HV getrocknet.

Das $Ni(CO)_4$ von der BASF wurde ohne weitere Vorreinigung eingesetzt. $PdCl_2$ wurde wurde von der Fa. Heraeus bezogen.

Die Darstellung der folgenden Verbindungen erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Methoden:

Der $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$-σ-Komplex wurde nach der Lit. 18) dargestellt; jedoch folgende Variante eingeführt: nach der Umsetzung von 2-Butin mit $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 wurde zur besseren Kristallisation die gleiche Volumenmenge $CHCl_3$ (bezogen auf CH_2Cl_2) zugesetzt. Anschließendes Abkühlen der Lösung auf -25°C ergab kristallines 7 in Ausbeuten von ca. 30%.

Das Phenylethinyllithium wurde nach der Lit. 61) hergestellt.
Die Darstellung von Bis(triphenylphosphan)-nickeldibromid (23) erfolgte nach der Lit. 62).
1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-nickeldichlorid (13) wurde nach der Lit. 63) dargestellt.
Bis(diethylamin)-nickeldibromid (30) wurde nach den allgemeinen Angaben zur Darstellung von Amin-Nickel-Komplexen in "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie"[64] erhalten.

2. Analysenverfahren

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen, die im Falle von metallorganischen Substanzen unter Argon abgefüllt und abgeschmolzen worden waren, in einer Thiele-Schmelzapparatur bestimmt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalyse, Molekulargewicht:

Die C-, H-, Cl-, Br-, N-, O-, P- und die Al-, Ni-, Pd-Analysen, sowie die Bestimmung der Molmasse wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Fa. Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr, durchgeführt.

Spektroskopische Untersuchungen:

Die IR-Spektren wurden mit dem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer und die Raman-Spektren mit dem Gerät Coderg LRT 800 aufgenommen. Die UV-Messungen wurden mit dem Gerät Cary 14 durchgeführt.
Die Massenspektren wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian-Spektrometer CH 5 gemessen.
Die Meßbedingungen in der Gaschromatographie sind bei den jeweiligen Versuchen angegeben.
Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren diente ein Varian A 60 und ein Bruker WP 80 FT.
^{13}C-NMR-Analysen wurden mit dem Varian XL-100 FT und dem Bruker WH-400 durchgeführt. (Die chem. Verschiebung ist auf 85% wäßrige H_3PO_4 bezogen; extern)
Die magnetischen Messungen erfolgten mit einem Gerät der Fa. Varian (Eigenbau).
Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem CAD 4 Einkristalldiffraktometer der Fa. Nonius durchgeführt.

3. Herstellung und Reaktionen der Tetramethylcyclobutadien-nickelkomplexe

3.1 Herstellung des TMCb-$NiCl_2$ (1) aus $[(CH_3)_4C_4]$-$AlCl_3$ (7) und $Ni(CO)_4$ (8)

Zu 5.98g (24.4mmol) 7 in 100ml CH_2Cl_2 werden bei -20°C 4.17g (24.4mmol) 8 gegeben. Die orange gefärbte Lösung wird innerhalb von 24h auf 20°C erwärmt, wobei unter CO-Entwicklung Farbvertiefung nach dunkelrot eintritt. Nach ca. 5 Tagen wird das Lösungsmittel abgezogen, das dunkelrote Öl mit 30ml Eiswasser hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Zur wäßrigen Phase werden ca. 5g (30mmol) KJ gegeben, die nach einem Tag bei 0°C abgeschiedenen dunkelvioletten Kristalle abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 0.51g (1.9mmol; 4.9%) 1a
identisch mit Vergleichspräparat 26)
(IR-Vergleich)

3.1.1 Hydrolyse mit Na_2CO_3-Lösung

Zu 2.92g (12.09mmol) 7 in 80ml CH_2Cl_2 wurden bei -20°C 2.1g (12.09mmol) 8 gegeben. Die Durchführung erfolgt wie zuvor beschrieben, wobei jetzt im Unterschied zu 3.1 der Ansatz auf ca. 1/3 des Anfangsvolumens eingeengt wird, und dann die Lösung in eine gesättigte Na_2CO_3-Lösung gegeben wurde. Anschließendes Ansäuern mit HCl und Zugabe von KJ lieferte erneut 1a.

Erhalten: 0.2g (0.48mmol; 4%) 1a

identisch mit Referenzverbindung
(IR-Vergleich)

3.2 Herstellung von 1 in Gegenwart von CH_2Br_2

2.77g (11.5mmol) 7 werden in 70ml CH_2Cl_2 bei -30°C vorgelegt. Hierzu pipettiert man 2.25g (11.5ml) 8 und 20g (8ml; 115mmol) CH_2Br_2. Dann erwärmt man wieder auf RT und arbeitet nach 5 Tagen hydrolytisch auf, wobei der Criegee-Komplex wiederum als Jodid 1a isoliert wird.

Erhalten: 0.76g (1.81mmol; 15,7%) 1a
identisch mit Refenzverbindung
(IR-Vergleich)

3.3 Herstellung des TMCb-Ni-$(AlCl_4)_2$-Komplexes (10)

Zu 11.84g (49.04mmol) 7 in 125ml CH_2Cl_2 werden bei -20°C 6.55g (49mmol) $AlCl_3$ gegeben und kräftig gerührt, wobei nach ca. 2h eine orangefarbene Lösung entsteht. Hierzu werden dann 42.7g (250mmol) 8 gegeben und innerhalb von 24h auf RT erwärmt. Unter CO-Entwicklung erfolgt eine allmähliche Kristallisation. Die nach ca. 7 Tagen abgeschiedenen feuerroten Kristalle werden abfiltriert. Die Hydrolyse des Filtrates mit 50ml Wasser ergab zusätzlich zu 10 nach der Zugabe von 5g KJ noch 1a in einer Ausbeute von 4.3g (10.2mmol; 20,8%).

Erhalten: 10.47g (20.75mmol; 42%) 10

$C_8H_{12}Al_2Cl_8Ni$ (504.5)

ber.: C 19.05 H 2.40 Al 10.70 Cl 56.27 Ni 11.64

gef.: C 19.08 H 2.24 Al 11.01 Cl 56.06 Ni 11.52

Fp.: 161°C

IR (KBr): 1543 cm^{-1} (ν C=C)

493 cm^{-1} (ν Al-Cl)

3.3.1 Hydrolyse von 10

1010.9mg (2.0mmol) 10 werden durch ca. 20ml Wasser hydrolysiert. Die nach der Zugabe von 900mg (5.4mmol) KJ bei 0°C abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert.

Erhalten: 778.1mg (1.85mmol; 92.5%) 1a
identisch mit Referenzverbindung
(IR-Vergleich)

3.4 Eintopfverfahren zur Herstellung von 1

Zu einer Suspension von 3.4g (25.5mmol) 6 in 60ml CH_2Cl_2 bei -20°C werden zunächst 4.3g (25.5mmol) 8 und dann 2.75g (51mmol) 3 in 40ml CH_2Cl_2 gegeben, wobei allmählich eine Lösung entsteht. Nach dem Erwärmen auf 20°C erfolgt CO-Entwicklung. Nach 5 Tagen wurde der Ansatz eingeengt und hydrolysiert, mit KJ versetzt, und nach

dem Abkühlen auf $0^{o}C$ wurden die rotvioletten Kristalle abgetrennt.

Erhalten: 0.55g (1.31mmol; 5.1%) 1a
identisch mit Referenzverbindung
(IR-Vergleich)

3.5 Herstellung des TMCb-Ni-HMB-$(AlCl_4)_2$ Sandwich-Komplexes (11)

3.5.1 Aus $Ni(CO)_4$ (8), $AlCl_3$ (6) und 2-Butin (3)

Zu einer Suspension von 3.87g (28.7mmol) 6 in 60ml CH_2Cl_2 bei $-20^{o}C$ werden 9.27g (171.6mmol) 3 in 40ml CH_2Cl_2 getropft, wobei die Suspension nach ca. 2h homogenisiert. Hierzu pipettiert man 4.95g (28.7mmol) 8. Dann erwärmt man auf $20^{o}C$, wobei CO-Entwicklung erfolgt. Nach 2 Tagen bilden sich beigebraune Kristalle, die nach weiteren 3 Tagen abfiltriert werden.

Erhalten: 3.78g (5.67mmol; 19.8%) 11

$C_{20}H_{30}Al_2Cl_8Ni$ (666.8)
ber.: C 36.03 H 4.54 Al 8.09 Cl 42.54 Ni 8.81
gef.: C 36.06 H 4.42 Al 7.95 Cl 42.25 Ni 8.75

Fp.: $130^{o}C$

IR (KBr): 1541 cm^{-1} (ν C=C)
990 cm^{-1} (ν C-C)
490 cm^{-1} (ν Al-Cl)

3.5.1.1 Hydrolyse von 11

401.2mg (0.6mmol) 11 werden mit 10ml Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert.

Erhalten: Die etherische Phase liefert 93.9mg (0.58mmol; 96%) HMB (5), das aus Ethanol/Ether=10/1 umkristallisiert wurde.
Die wäßrige Phase ergibt nach Zugabe von 200mg (12mmol) KJ 205mg (0.49mmol; 81%) 1a

3.5.1.2 Solvolyse von 11 mit THF

Zu 60ml THF werden bei -40°C unter Rühren 1273mg (1.19mmol) 11 gegeben, danach wird der Ansatz innerhalb von 12h auf 60°C erwärmt, eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und der nach dem Abkühlen ausgeschiedene rotviolette Komplex 1 abgetrennt.

Erhalten: 361.4mg (1.64mmol; 86%) 1
identisch mit Referenzverbindung
(IR-Vergleich)

Die THF-Lösung wird mit ca. 30ml Wasser versetzt, mehrfach mit Pentan extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Ethanol/Ether =10/1 umkristallisiert.

Erhalten: 289mg (1.78mmol; 93%) 5
identisch mit Referenzverbindung
(GC-Vergleich)

3.5.2 Herstellung von 11 unter Zusatz von HMB (5)

Zu einer Suspension von 5.62g (42.5mmol) 6 in 60ml CH_2Cl_2 werden bei -20°C zunächst 3.44g (21.3mmol) 5, 3.45g (65 mmol) 3, gelöst in 40ml CH_2Cl_2, und anschließend 3.63g (21.3 mmol) 8 gegeben. Nach dem Erwärmen auf 20°C setzt unter CO-Entwicklung allmählich Kristallisation ein. Die Kristalle werden nach 5 Tagen abfiltriert und getrocknet.

Erhalten: 5.78g (8.67mmol; 41%) 11
(IR-Vergleich)

3.5.3 Herstellung von 11 aus TMCb-Ni$(AlCl_4)_2$ (10)
und HMB (5)

1.52g (3.01mmol) 10 werden in 30ml CH_2Cl_2 suspendiert. Zur rot gefärbten Suspension werden dann über einen Tropftrichter 0.49g (3.01mmol) 5, gelöst in 20ml CH_2Cl_2, innerhalb von 8h getropft. An der Eintropfstelle bildet sich sofort ein Niederschlag. Nach beendeter Zugabe liegt ein beiger Feststoff in einer roten Lösung vor. Eintägiges Nachreagieren und Filtrieren liefert 11.

Erhalten: 1.73g (2.59mmol; 86%) 11
(IR-Vergleich)

3.5.4 Herstellung von 11 aus TMCb-$NiCl_2$ (1), $AlCl_3$ (6) und HMB (5)

3.72g (27.9mmol) 6, 3.32g (13.95mmol) 1 und 2.26g (13.95mmol) 5 werden in 80ml CH_2Cl_2 bei -20°C suspendiert. Dann erwärmt man auf RT und rührt 12 Tage. Anschließend filtriert man und extrahiert den Rückstand einen Tag lang mit CH_2Cl_2, um nicht umgesetzte Edukte zu entfernen. Der Extraktionsverlust beträgt ca. 15%. Der verbleibende Komplex 11 ist analysenrein.

Erhalten: 7.4g (11.1mmol; 80%) 11
(IR-Vergleich)

3.6 Herstellung des TMCb-Ni-Toluol-Sandwich-Komplexes (12)

1.27g (2.52mmol) 10 werden in 40ml CH_2Cl_2 suspendiert. Dann gibt man über einen Tropftrichter ca. 2.3g (25mmol) Toluol im Verlauf von 6h hinzu. Sofort fällt ein beiger Niederschlag aus, der nach einer Nacht zusätzlicher Reaktionszeit abfiltriert wird. Der Komplex wird anschließend aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und ist gelb gefärbt.

Erhalten: 0.97g (1.63mmol; 65%) 12

$C_{15}H_{20}Al_2Cl_8Ni$ (596.6)

ber.: C 30.20 H 3.38 Al 9.04 Cl 47.53 Ni 9.84

gef.: C 30.23 H 3.27 Al 9.11 Cl 47.42 Ni 9.88

Fp.: 117°C

IR (KBr): 1540 cm^{-1} (υ C=C)
732 cm^{-1} (υ C-H)
696 cm^{-1} (")
492 cm^{-1} (υ Al-Cl)

3.6.1 Hydrolyse von 12

595.7mg (1mmol) 12 werden mit 10ml Wasser hydrolysiert, die wäßrige Phase mit Cyclohexan extrahiert. Zur wäßrigen Phase gibt man 415mg (2.5mmol) KJ. Nach der Kristallisation bei 0°C filtriert man 1a ab.

Erhalten: 285.9mg (0.68mmol; 68.1%) 1a
Aus der Etherphase wurde mit Hilfe der GC Toluol zu 93.6% bestimmt.

3.7 Herstellung des TMCb-Ni-Acetonitril-Aluminat-Komplexes (12a)

1.73g (3.44mmol) 10 werden bei RT in 25ml CH_2Cl_2 suspendiert. Über

einen Tropftrichter werden dann 0.71g (17.2mmol) Acetonitril, gelöst in 20ml CH_2Cl_2, zugetropft. Die Suspension wird zunächst heller und homogenisiert dann schlagartig. Nach beendetem Zutropfen kühlt man auf -25°C. Anschließend kristallisieren orangegelbe Kristalle aus, die bei -30°C abfiltriert werden.

Erhalten: 1.32g (2.25mmol; 65.4%) 12a

$C_{12}H_{18}Al_2Cl_8N_2Ni$ (586.6)

ber.: C 24.57 H 3.09 Al 9.20 Cl 48.35 N 4.78 Ni 10.09

gef.: C 24.46 H 3.17 Al 9.08 Cl 48.48 N 4.71 Ni 9.96

Fp.: 113°C

IR (KBr): 1546 cm^{-1} (ν C=C)

2295 cm^{-1} (ν C≡N)

2323 cm^{-1} (")

488 cm^{-1} (ν Al-Cl)

3.7.1. Solvolyse des Acetonitril-Komplexes 12a

230.9mg (0.39mmol) des Acetonitrilkomplexes werden mit 10ml THF und 2ml Ethanol solvolysiert. Dann filtriert man von 1 ab.

Erhalten: 92mg (0.38mmol; 96.5%) 1

Die organische Phase wird mit 2ml Wasser hydrolysiert (Entfernung des gelösten $AlCl_3$). Dann trocknet man die organische Phase mit

Na_2CO_3, filtriert und bestimmt mit Hilfe der GC-Analyse das Acetonitril zu 63.8%.

3.8 Darstellung von 1 aus DPPE-$NiCl_2$ (13)

Zu einer Suspension von 3.35g (6.35mmol) 13 in 60ml CH_2Cl_2 gibt man bei RT im Verlauf von ca. 2h zunächst 1.7g (12.7mmol) 6. Unter Farbvertiefung (hellrot → dunkelrot) entsteht eine Lösung, die dann auf 0°C gekühlt wird. Hierzu werden dann 1.1g (20.4mmol) 3 gegeben.

Nach weiteren 4h wird dann für 48h auf 30 °C erwärmt (Vorsicht Stopfensicherung); danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit ca. 25ml Wasser hydrolysiert. Die nach der Zugabe von 900mg (5.4mmol) KJ bei 0°C ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert.

Nach längeren Reaktionszeiten bei RT kristallisiert 1 direkt aus dem Ansatz. Jedoch ist 1 noch mit anhaftendem CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ verunreinigt, so daß nach dem Abtrennen der dunkelroten Kristalle diese ebenfalls hydrolytisch aufgearbeitet werden müssen. Daher ist es günstiger, von vornherein hydrolytisch aufzuarbeiten.

Erhalten: 0.49g (1.2mmol; 18.4%) 1a
identisch mit Referenzverbindung
(IR-Vergleich)

4. Tetramethylcyclobutadien-palladiumdichlorid (14)

Zu einer auf -5°C gekühlten Lösung von 6.68g (17.42mmol) 18 in 100ml CH_2Cl_2 wird eine auf -20°C gekühlte Lösung von 4.21g (17.42mmol) 7 in 60ml CH_2Cl_2 innerhalb von 5h getropft und noch ca. 3h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird über eine gekühlte Fritte (-10°C) abfiltriert, mehrfach mit gekühltem $CHCl_3$ gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und der intensiv gelb gefärbte Rückstand (6.15g) aus einer Lösung von Benzonitril/CH_2Cl_2 (1/3) umkristallisiert. Die erneut abgetrennten Kristalle (ca. 2.5g) werden zur Entfernung des noch anhaftenden $AlCl_3$ mit einer auf 0°C gekühlten Lösung von Ethanol/THF (2/1) digeriert. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

Erhalten: 1.61g (5.64mmol; 32.4%) 14

$C_8H_{12}Cl_2Pd$ (285.5)

ber.: C 33.66 H 4.24 Cl 24.8 Pd 37.27

gef.: C 33.62 H 4.07 Cl 24.78 Pd 37.46

Fp.: 170°C (Z.)

IR-, Raman-, UV/Sichtbar-, ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, MS-Spektrum, magnetische Messung, Molmassenbestimmung und Röntgenstrukturanalyse wurden im Kap. 4.2 besprochen.

4.1 Hydrierung von 14 mit $LiAlH_4$

Zu einer auf -15°C gekühlten Suspension von 0.42g (1.47mmol) 14 in 15ml Ether wird eine Lösung von 61.5mg (1.62mmol) $LiAlH_4$ in 5ml THF getropft, wobei eine Farbänderung gelb → grün → dunkelbraun erfolgt und letztlich metallisches Palladium ausfällt. Das Palladium wird abfiltriert, die Lösung mit 10ml Wasser hydrolysiert, mit Ether extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und die Zusammensetzung des Rückstandes (ca. 0.15g) durch Vergleich mit authentischem Material[36] mit Hilfe der analytischen GC-MS- Kopplung ermittelt.

Erhalten: siehe GC-MS-Auswertung im Text

Säule	78m OV_{101}/H_{497}^A
Gas	H_2 (1.15 bar)
Temperatur	160/60-200/280°C
Detektor	FID

a) cis-trans-Isomere $(CH_3)_4C_4H_2$ (19)

Peak 20	17.2%
Peak 26	48.5%

b) drei Isomere $(CH_3)_4C_4H_4$ (20)

Peak 23	11.9%
Peak 24	3.2%
Peak 37	7.2%

c) C_8H_{16} (21)

Peak 31	1.4%

identifiziert zu 3,4-Dimethylhexan durch Hydrierung nach der Säule

4.2 Oxidation von 14 mit $NaNO_2$

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 0.66g (2.31mmol) 14 in 15ml Wasser werden eine Lösung von 0.30g (4.4mmol) $NaNO_2$ in 15ml Wasser innerhalb einer Stunde getropft, wobei eine Farbänderung von gelb über rot nach dunkelbraun eintritt. Man erwärmt allmählich auf 20°C, versetzt mit ca. 2ml 2N H_2SO_4, gibt dann ca. 3g NaCl hinzu und extrahiert mehrfach mit ca. 40ml Cyclohexan. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und der Rückstand (ca. 0.2g) durch Vergleich mit einer authentischen Probe[65] mit Hilfe der IR-Spektroskopie, MS-Spektrometrie, GC-Analyse, ^{1}H-NMR-Spektroskopie als cis-Diol 22 charakterisiert.

Erhalten: 0.14g (0.99mmol; 42%) 22

Fp.: 90°C

4.3 Herstellung von TMCb-(Ph_3P)-$PdCl_2$ (14a)

0.50g (1.75mmol) 14 werden in ca. 20ml CH_2Cl_2 bei RT suspendiert. Hierzu wird im Verlauf von 1.5h eine Lösung von 0.46g (1.75mmol) Ph_3P in 10ml CH_2Cl_2 getropft. Die Farbe ändert sich dabei von gelb nach orangerot. Dann filtriert man von geringen Verunreinigungen ab, engt um ein Drittel ein, tropft 40ml Ether zu und kristallisiert bei RT. Schließlich erhält man orangfarbene Kristalle.

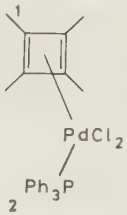
Erhalten: 0.65g (1.19mmol; 67.7%) 14a

$C_{26}H_{27}Cl_2PPd$ (547.8)

ber.: C 57.01 H 4.93 Cl 12.97 P 5.66 Pd 19.42

gef.: C 56.94 H 4.99 Cl 12.85 P 5.61 Pd 19.48

Fp.: 154°C



^{1}H-NMR: 80 MHz, CD_2Cl_2, -90°C

H-Atom,	δppm,	Multiplizität
1	1.43	(d, J_P= 7.5 Hz)
2	7.5	(m)

5. Umsetzung von Ni(II)-Salzen mit Acetylen

5.1 Umsetzung von $(Ph_3P)_2$-$NiBr_2$ (23) mit Acetylen (26a)

4.58g (6.16mmol) 23 werden in 120ml THF gelöst und nach dem Abkühlen auf -20°C 552ml (24.64mmol) C_2H_2 eingeleitet. Dann erwärmt man auf RT. Nach ca. einem halben Tag verfärbt sich die dunkelgrüne Lösung nach schwarzbraun, wobei gleichzeitig ein brauner Niederschlag anfällt. Filtration nach 12h lieferte ein gelbbraunes Filtrat. Das Lösungsmittel des Filtrates wird am ÖV abkondensiert, und in dem Kondensat wird HBr nachgewiesen.

Da die Bromid-Bestimmung nach Volhardt ($AgNO_3$) auch das in Lösung vorhandene Acetylen als AgC_2H bzw. Ag_2C_2 mitfällt und somit eine Verfälschung der Bromid-Werte nach sich zieht wurde folgendermaßen

verfahren:

Zunächst wird das Lösungsmittel mit dem entstandenen HBr und dem Acetylen in eine Kühlfalle (-180°C) einkondensiert. Zur aufgewärmten Lösung werden dann ca. 5ml einer 2N KOH-Lösung gegeben, gerührt und anschließend wird die wäßrige Phase zur Vertreibung des Acetylens 3h auf 40°C erwärmt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit H_2SO_4 sauer eingestellt und mit $AgNO_3$ nach der üblichen Methode titriert.

Erhalten: 0.35g (ca. 35%) HBr

Der verbleibende Rückstand (0.15g; ca. 20%) wurde mit Hilfe der GC analysiert.

GC: Säule 56 M SE 54/H 1389-K

Gas	H_2 (1.0 bar)
Temperatur	270-50 / 300 8P. Min-290
Detektor	FID

Peak	46	8.4% Naphthalin
Peak	54	21.3% Azulen
peak	62	2.6% Biphenyl

5.2 Herstellung von 24 aus $(Ph_3P)_2$-$NiBr_2$ (23), C_2H_2 (26a) und NEt_3 (25)

6.29g (8.47mmol) $(Ph_3P)_2$-$NiBr_2$ (23) werden mit 0.86g (1.18ml, 8.47mmol) 25 bei -5°C in 100ml THF vorgelegt und 250ml (11,16mmol) C_2H_2 eingeleitet. Nach einer halben Stunde fällt aus der grünen Lösung ein hellgelbes Pulver aus. Nach weiteren 5h ist die Reaktion beendet und in einer schwach gelbgrün gefärbten Lösung liegt gelber Feststoff vor. Dann erfolgt Filtration bei -20°C, Nachwaschen mit Methanol/Wasser (2/1) und anschließend mit Methanol/Ether (1/1). Schließlich erfolgt Trocknen am HV.

Erhalten: 5.31g (7.72mmol; 91,1%) 24

$C_{38}H_{31}BrNiP_2$ (688.2)

ber.: C 66.32 H 4.54 Br 11.61 Ni 8.53 P 9.00

gef.: C 65.45 H 4.92 Br 11.16 Ni 8.28 P 8.70

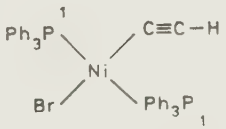
Fp.: ˂ 113°C

IR (KBr): 1965 cm^{-1} (υ C≡C)

3276 cm^{-1} (υ ≡C-H)

^{31}P-NMR: 32.4 MHz, d_8-Toluol, -30°C

P-Atom	δppm	Multiplizität
1	24.6	(s)



5.2.1 Herstellung von 27

4.21g (6.12mmol) 24 werden in 50ml Ether bei -30°C suspendiert. Anschließend wird CO (1 bar) eingeleitet. Nach ca. einer halben Stunde sind 140ml (6.2mmol) CO unter Farbänderung von gelb nach braun aufgenommen. Dann läßt man noch 2h bei -30°C nachreagieren und filtriert bei -78°C ab. Anschließend wird der Komplex 27 einen Tag bei -30°C am HV getrocknet.

Erhalten: 4.2g (5.9mmol; 96%) 27

$C_{39}H_{31}BrNiOP_2$ (716.2)

ber.: C 65.40 H 4.33 Br 11.17 Ni 8.20 O 2.24 P 8.66

gef.: C 65.21 H 4.62 Br 11.19 Ni 8.14 O 2.35 p 8.49

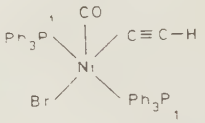
IR (KBr): 1973 cm^{-1} (ν C≡C)

2035 cm^{-1} (ν C=O)

3286 cm^{-1} (ν ≡C-H)

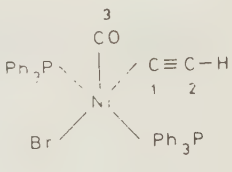
^{31}P-NMR: 32.4 MHz, d_8-Toluol, -30°C

P-Atom,	δppm,	Multiplizität
1	24.1	(s)



^{13}C-NMR: 106 MHz, d_8-Toluol, -60°C

C-Atom,	δppm,	Multiplizität
1	90.01	(J_{PC}= 52.4 Hz)
2	113.90	(-)
3	nicht sicher identifiziert	



5.2.2 Herstellung von Diethylpropiolsäureamid (36)

3.55g (4.96mmol) 27 werden in 90ml THF bei -30°C unter CO-Atmosphäre (1 bar) vorgelegt, und eine Lösung von 0.73g (1ml, 9.92mmol) Diethylamin (31) in 30ml Ether innerhalb von 4h zugetropft. Anschließend erwärmt man auf RT. Dabei entsteht eine rote Lösung aus der das $NH_2Et_2^+Br^-$ ausfällt und anschließend abfiltriert wird.

Erhalten: 0.64g (4mmol; 81%) $NH_2Et_2^+Br^-$ (35)

Das Filtrat wird mit 2N H_2SO_4 hydrolysiert. Dann trennt man die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige nochmals mit $CHCl_3$, und trocknet über Na_2SO_4. Anschließend engt man die organische Phase am Rotationsverdampfer ein und trennt 36 vom Ph_3P bzw. Ph_3PO mit Hilfe der Säulenchromatographie. Die Säule (27 cm, 3 cm Ø) wird mit Kieselgel 60, Korngröße 0.040-0.063 (230-400 mesh ASTM) von der Fa. Merck gepackt. Als Elutionsmittel dient Ether. Die Verbindung 36 eluiert man als zweite Substanz. Da die Verbindung thermisch nicht sehr stabil ist, wurde auf eine Destillation verzichtet und stattdessen erfolgte die Reinigung mit Hilfe der präparativen GC.

Erhalten: 0.45g (3.60mmol; 70%) 36 als schwach gelb gefärbtes Öl

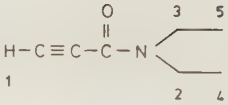
$C_7H_{11}NO$ (125.3)

ber.: C 67.17 H 8.86 N 11.19 O 12.78

gef.: C 67.11 H 8.98 N 11.07 O 12.71

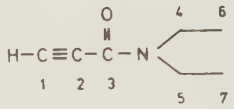
^{1}H-NMR: 60 MHz, $CDCl_3$, RT

C-Atom,	δppm,	Multiplizität
1	3.27	(s)
2,3	3.41	(q)
	3.59	(q)
4,5	1.13	(t)
	1.23	(t)



^{13}C-NMR: 25.2 MHz, D_8-Toluol, -20°C

C-Atom,	δppm,	Multiplizität
1	76.92	(d)
2	77.02	
3	152.29	
4,5	43.11	(t)
	39.18	(t)
6,7	14.34	
	12.82	



MS: Verdampfungstemperatur 40°C

m/e	125	$(M)^+$
	124	$(M-H)^+$
	110	$(M-CH_3)^+$
	58	$(C_3H_8N)^+$
	44	$(C_2H_6N)^+$

IR (Kapillar): 2100 cm^{-1} (ν C≡C)

1630 cm^{-1} (υ C=O)
3210 cm^{-1} (υ ≡C-H)

5.2.3 Eintopfverfahren zur Herstellung von 36 und 41

5.2.3.1 1 bar CO

5.82g (15.91mmol) Bis(diethylamin)-nickeldibromid (30) werden in 80ml THF/Ether (2/1) auf -50°C gekühlt und 360ml (16.2mmol) Acetylen eingeleitet. Anschließend wird unter CO-Atmosphäre (1 bar) auf RT erwärmt, wobei die blaue Farbe der Suspension nach rotbraun umschlägt und das $NH_2Et_2^+Br^-$ (35) ausfällt und abgetrennt wird.
Das rotbraune Filtrat hydrolysiert man mit 1N H_2SO_4 und stellt anschließend mit Na_2CO_3-Lösung einen pH von ca. 5-6 ein. Die wäßrige Phase wird mehrfach mit Ether/$CHCl_3$ (2/1) extrahiert. Dann engt man vorsichtig ein und trennt die Produkte mit Hilfe der Säulenchromatographie (siehe Kap. 5.2.2).
In der ersten Fraktion befinden sich Diethylformamid (43) und γ-Butyrolacton (42). Beide Produkte wurden mit Hilfe der GC- und MS-Analyse durch Vergleich mit vorhandenem Material identifiziert. Die Produkte 43 und 42 wurden zu 2.4% und 8.9% bestimmt.

Die Verbindung 36 wurde als zweite Fraktion eluiert.

Erhalten: 0.23g (1.84mmol; 11%) 36

Schließlich wurde mit der dritten Fraktion die Verbindung 41

eluiert, die dann aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde.

Erhalten: 1.4g (6.24mmol; 39.2%) 41

$C_{12}H_{20}N_2O_2$ (224.3)

ber.: C 64.26 H 8.99 N 12.49 O 14.27

gef.: C 64.41 H 8.76 N 12.52 O 14.28

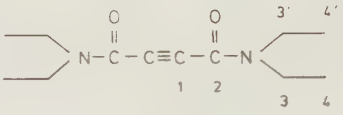
Fp.: 71°C

MS: Verdampfungstemperatur 60°C

m/e		
	224	$(M)^+$ mit geringer Intensität
	153/152	$(M\text{-}NEt_2)^+$
	100	$(NEt_2CO)^+$
	72	$(NEt_2)^+$

^{13}C-NMR: 25.2 MHz, $CDCl_3$, RT

C-Atom	δppm	Multiplizität
1	80.11	(s)
2	152.01	(s)
3,3′	43.41	(t)
	39.15	(t)
4,4′	14.48	
	12.62	



5.2.3.2 10 bar CO

6.18g (16.89mmol) 30, 80ml THF/Ether (2/1) und 1500ml (68mmol) Acetylen werden in einen auf -40°C vorgekühlten 200ml Autoklaven eingeleitet, und bei gleicher Temperatur wird ca. 10 bar CO aufgepreßt. Dann erwärmt man unter Rühren auf RT und arbeitet nach 2 Tagen wie zuvor beschrieben auf.

Erhalten: 0.43g (3.44mmol; 20.4%) 36
1.40g (6.25mmol; 37%) 41

6. Umsetzung von Ni(II)-Salzen mit Phenylacetylen (26b)

6.1 Herstellung von 1,4-Diphenylbutadiin (32)

0.61g (1.67mmol) 30 werden mit 0.25g (0.35ml,3.42mmol) 31 in 40ml THF suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Zur blauen Suspension tropft man 0.38g (0.4ml, 3.68mmol) 26b, gelöst in 20ml THF. Nach einer halben Stunde, ca. ein Drittel der PA/THF-Lösung sind zugegeben, fällt Nickel aus.
Nach beendeter Zugabe (ca. 2h) filtriert man das erkaltete Reaktionsgemisch, engt das Filtrat zur Trockene am ÖV ein und hydrolysiert mit 10ml 2N H_2SO_4. Dann extrahiert man mit Ether, engt erneut ein und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um.

Erhalten: 0.3g (1.49mmol; 88.9%) 32
identisch mit Referenzverbindung[51]
(GC-Vergleich)

6.2 Herstellung des 1,4-Diphenylbutadiin-DPPE-nickel(0)-Komplexes (34)

6.74g (12.96mmol) 13 werden bei -40°C in 120ml CH_2Cl_2 suspendiert. Zur tiefroten Suspension gibt man im Verlauf einer Stunde 2.76g (25.35mmol) $C_6H_5C_2Li$[61]. Nach zwölfstündigem Rühren in der Kälte erwärmt man auf RT und filtriert vom grauweißen LiCl (1.08g; 97%) ab. Nach der Zugabe von 15ml Petrolether stellt man auf Trockeneis und filtriert nach 7 Tagen ein gelbes Pulver ab, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

Erhalten: 6.8g (10.3mmol; 80.8%) 34

$C_{42}H_{34}NiP_2$ (659.4)
ber.: C 76.50 H 5.20 Ni 8.90 P 9.39
gef.: C 76.69 H 4.98 Ni 8.86 P 9.40

Fp.: 82°C (Z.)

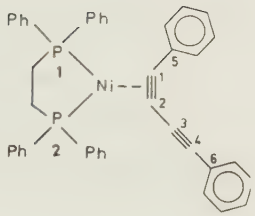
IR (KBr): 1740 cm^{-1} (υ C ≡ C) kompl.
2140 Cm^{-1} (υ C ≡ C)

MS: Verdampfungstemperatur 240°C

m/e		
	658	$(M)^+$
	456	$(DPPE\text{-}Ni)^+$
	398	$(DPPE)^+$
	202	$((C_6H_5)_2C_4)^+$

^{31}P-NMR: 32.4 MHz, D_8-THF, RT

P-Atom	δ ppm	Multiplizität
1	54.2	(d, J_{PP}= 49.1 Hz)
2	52.9	(d, ")



^{13}C-NMR: 106 MHz, CD_2Cl_2, -30°C

C-Atom	δ ppm	Multiplizität
1	142.07	(J_{PC}= 51.2, $J_{P'C}$= 4.4)
2	117.90	(J_{PC}= 45.2, $J_{P'C}$= 1.7)
3	85.41	(J_{PC}= 14.9, $J_{P'C}$= 3.6)
4	105.88	(J_{PC}= 5.4, $J_{P'C}$= -)
5	132.58	(s, J_{PC}= 10.8, $J_{P'C}$= 6.9)
6	125.26	(J_{PC}= 1.4, $J_{P'C}$= -)

6.3 Eintopfverfahren zur Herstellung von Phenylpropiolsäurediethylamid (38)

6.3.1 1 bar CO

6.86g (18.75mmol) 30 werden bei RT in 50ml THF suspendiert. Über einen Tropftrichter läßt man 1.92g (2.1ml, 18.75mmol) 26b in 30ml Ether im Verlauf von 18h unter CO-Atmosphäre (1 bar) tropfen. Nach beendeter Zugabe reagiert der Ansatz noch 12h nach, wobei im Verlauf der Reaktion die dunkelblaue Farbe nach hellgrün umschlägt. Anschließend filtriert man vom $NH_2Et_2^+Br^-$ ab (2.69g, 14.47mmol; 93%) und hydrolysiert das Filtrat mit 25ml 2N H_2SO_4 (Vorsicht $Ni(CO)_4$). Dann extrahiert man mit 60ml $CHCl_3$/Ether (2:1), trocknet die organische Phase über Na_2SO_4 und engt ein.

Die Auftrennung der Produkte erfolgt auf der Säule (siehe Kap. 5.2.2). Zuerst wird mit ca. 2l n-Hexan eluiert und nach dem Einengen fällt das 1,4-Diphenylbutadiin als weißer, kristalliner Feststoff zu 0.47g (2.33mmol; 12.5%) an.

Dann eluiert man mit einer Mischung aus $CHCl_3$/Ether (85/15). Als weitere Produkte werden nun 38 und 40 nacheinander eluiert. Das Phenylpropiolsäurediethylamid (38) fällt ^{1}H-NMR-spektroskopisch rein an. Für die Elementaranalyse wurde 38 ebenso wie 40 durch Präparative-GC hochgereinigt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das 1,4-Diphenylbutan (39) mit Hilfe der GC-MS-Kopplung durch Vergleich mit vorhandenem Material identifiziert und zu 2.3% bestimmt.

Erhalten: 2.34g (11.62mmol; 62%) 38

Fp.: 51°C

$C_{13}H_{15}NO$ (201.3)

ber.: C 77.55 H 7.51 N 6.99 O 7.94

gef.: C 77.29 H 7.96 N 6.83 O 7.84

IR (KBr): 2210 cm^{-1} (ν C≡C)

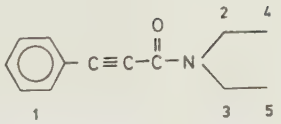
1620 cm^{-1} (ν C=O)

MS: Verdampfungstemperatur 100°C

m/e		
	201	$(M)^+$
	129	$(C_6H_5C_3O)^+$

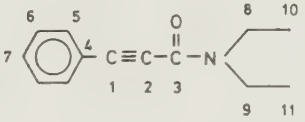
^{1}H-NMR: 80 MHz, $CDCl_3$, RT

H-Atom,	δ ppm,	Multiplizität
1	7.5	(m)
2,3	3.61	(q)
	3.42	(q)
4,5	1.24	(t)
	1.14	(t)



^{13}C-NMR: 25.2 MHz, $CDCl_3$, RT

C-Atom,	δ ppm,	Multiplizität
1	88.9	(s)
2	81.9	(s)
3	153.9	(s)
4	120.7	(s)
5	132.2	(d)
6	128.4	(d)
7	129.8	(d)
8,9	39.3	(t, J_{CH}= 138.5 Hz)
	43.5	(t, J_{CH}= 137.3 Hz)
10,11	14.4	(q)
	12.8	(q)



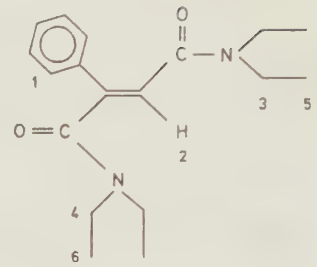
Erhalten: 0.44g (1.45mmol; 7.8%) 40

MS: Verdampfungstemperatur 80°C

m/e		
	302	$(M)^+$
	230	$(C_{14}H_{16}NO_2)^+$
	72	$(NEt_2)^+$

^{1}H-NMR 80 MHz, $CDCl_3$, RT

H-Atom,	δppm,	Multiplizität
1	7.4	(m)
2	6.44	(s)
3,4	3.37	(q)
	3.19	(q)
5,6	1.16	(t)
	0.83	(t)



6.3.2 10 bar CO

4.45g (12.16mmol) 30 werden in einem Autoklaven (200ml) in 65ml THF/Ether (2/1) bei -40°C vorgelegt und 1.24g (1.33ml, 12.16mmol) 26b hinzu pipettiert. In der Kälte preßt man ca. 10 bar CO auf und läßt über Nacht unter Rühren auf RT erwärmen. Nach 24h arbeitet man durch Filtration, Hydrolyse und Extraktion der wäßrigen Phase auf und engt ein. Das Produkt wird mit Hilfe einer Filtrationssäule gereinigt.

Erhalten: 2.2g (10.9mmol; 89.9%) 38

7. Umsetzung von Ni(II)-Salzen mit CO und Diethylamin (31)

7.1 Herstellung von Bis(diethyl)oxalsäureamid (45)

Zu einer Suspension von 5.97g (16.32mmol) 30 und 2.38g

(3.30ml,32.64mmol) 31 in 80ml THF/Ether (1/1) läßt man bei RT unter Rührung 1 bar CO einwirken, wobei innerhalb von zwei Tagen die Farbe von blau über rot nach hellgrün umschlägt und gleichzeitig $NH_2Et_2^+Br^-$ (35) ausfällt. Abschließend wird für ca. 2h unter CO-Atmosphäre auf 35-40°C erwärmt. Danach wird die erkaltete Lösung vom abgeschiedenen $NH_2Et_2^+Br^-$ (4.96g, 31mmol; 96%) abgetrennt. Das grüne Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit (Vorsicht $Ni(CO)_4$). Der Rückstand wird mit 10ml 2N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Na_2CO_3 auf pH 5-6 eingestellt und die wäßrige Phase mit $CHCl_3$/Ether (1/1) extrahiert. Die organische Phase trocknet man über Na_2SO_4, befreit vom Lösungsmittel und destilliert den Rückstand bei 0.02 bar und 148°C.

Erhalten: 2,68g (13.38mmol; 82%) 45

die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der ^{13}C- und ^1H-NMR-, GC-,und MS-Daten mit authentischem Material[66].

C Literaturverzeichnis

1. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel,
   Liebigs Ann. Chem., 560, 1 (1948)
   a) ebenda, S.5

2. N. Hagihara,
   Shokubai, 22, 323 (1980)

3. a) G.N. Schrauzer,
      J. Amer. Chem. Soc., 81, 5310 (1959);
      Chem. Ber., 94, 1403 (1961)
   b) G.N. Schrauzer und S. Eichler,
      Chem. Ber., 95, 550 (1962)

4. L.S. Meriwether, M.F. Leto, E.C. Colthup und G.W. Kennerly,
   J. Org. Chem., 27, 3930 (1962)

5. C.W. Bird in
   "Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis"
   Kap. 1, S. 1
   Academic Press, New York 1967

6. R.E. Colborn und K.P.C. Vollhardt,
   J. Amer. Chem. Soc., 103, 6259 (1981)

7. H.C. Longuett-Higgins und L.E. Orgel,
   J. Chem. Soc., 1956, 1969

8. R. Criegee,
Angew. Chem., 74, 703 (1962)

9. a) G. Wilke,
Pure Appl. Chem., 50, 677 (1978)
b) W. Geibel, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger und R. Mynott,
J. Organomet. Chem., 160, 139 (1978)

10. a) S.A.R. Knox, R.F.D. Stansfield, F.G.A. Stone, M.J. Winter und P. Woodward,
J. Chem. Comm., 1978, 221
b) M. Green, N.C. Norman und A.G. Orpen,
J. Amer. Chem. Soc., 103, 1269 (1981)

11. K.M. Nicholas, M.O. Nestle, D. Seyferth in
"Transition-metal Organometallic in Organic Synthesis",
Ed. by H. Alper
Vol. II, Kap. 1
Academic Press, New York 1978

12. a) H. Hoberg und W. Richter,
J. Organomet. Chem., 195, 355 (1980)
b) vgl. hierzu J.J. Eisch und J.E. Galle,
J. Organomet. Chem., 96, C23 (1975)
c) J.J. Eisch und K.R. Im,
Advan. Chem. Ser., 173, 195 (1979)

13. H. Hoberg und G. Burkhart,
Synthesis, 1979, 525

14. H. Hoberg und B. Oster,
Synthesis, 1982, im Druck

15. G. Burkhart und H. Hoberg,
Angew. Chem., 94, 75 (1982)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21, 76 (1982)
Angew. Chem. Suppl., 1982, 147

16. a) W. Schäfer,
Angew. Chem., 78, 716 (1966)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 5, 669 (1966)
b) W. Schäfer und H. Hellmann,
Angew. Chem., 79, 566 (1967)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 6, 518 (1967)

17. H.M. Rosenberg und E.C. Eimutis,
Can. J. Chem., 45, 2263 (1967)

18. J.B. Koster, G.T. Timmermanns und H.v. Bekkum,
Synthesis, 1971, 139

19. C. Krüger, P.J. Roberts, Y.H. Tsay und J.B. Koster,
J. Organomet. Chem., 78, 69 (1974)

20. H. Hogeveen, H. Jorritsma und P.A. Wade,
Tetrahedron Lett., 1974, 3915

21. W. Reppe in
"Chemie und Technik der Acetylen-Druck-Reaktionen",
S. 59 und 91
Verlag Chemie, Weinheim 1952

22. A. Efraty,
Chem. Rev., 77, 691 (1977)

23. a) U. Griebsch und H. Hoberg,
Angew. Chem., 90, 1014 (1978)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17, 950 (1978)
b) H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger und
J.C. Sekutowski,
Angew. Chem., 89, 179 (1977)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16, 183 (1977)
c) H. Hoberg, R. Krause-Göing und R. Mynott,
Angew. Chem., 90, 138 (1978)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17, 123 (1978)
d) H. Hoberg und C. Fröhlich,
J. Organomet. Chem., 168, C52 (1979)
e) H. Hoberg und C. Fröhlich,
Angew. Chem., 92, 131 (1980)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 145 (1980)
f) H. Hoberg und C. Fröhlich,
J. Organomet. Chem., 209, C69 (1981)
g) C. Fröhlich und H. Hoberg,
J. Organomet. Chem., 204, 131 (1981)

24. H. Hoberg, W. Richter und C. Fröhlich,
J. Organomet. Chem., 213, C49 (1981)

25. a) C. Fröhlich und H. Hoberg,
J. Organomet. Chem., 222, 337 (1981)
b) H. Hoberg und H.J. Riegel,
J. Organomet. Chem., (1982) im Druck

26. a) R. Criegee und G. Schröder,
Liebigs Ann. Chem., 623, 1 (1959)
b) J.F. Pfrommer,
Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1961

27. b.E. Bursten und R.F. Fenske,
Inorg. Chem., 18, 1760 (1979)

28. H. Bock, B. Roth und G. Maier,
Angew. Chem., 92, 213 (1980)
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 19, 209 (1980)

29. R.G. Gastinger und K.J. Klabunde,
Transition Met. Chem., 4, 1 (1979)

30. E.O. Fischer und H.H. Lindner,
J. Organomet. Chem., 12, P18 (1968)

31. A. Efraty und P.M. Maitlis,
J. Amer. Chem. Soc., 89, 3744 (1967)

32. J.D. Dunitz, H.C. Mez, O.S. Mills und H.M.M. Shearer,
Helv. Chim. Acta, 45, 647 (1962)

33. P.M. Maitlis,
Acc. Chem. Res., 9, 93 (1976)

34. P.M. Maitlis,
J. Organomet. Chem., 200, 161 (1980)

35. H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffatt und P.M. Maitlis,
J. Amer. Chem. Soc., 92, 2276 (1970)

36. G. Freund,
Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1965

37. P.M. Maitlis in
"The Organic Chemistry of Palladium"
Vol. I, Kap. II, S. 54 und 150
Academic Press, New York 1971

38. a) R.M. Atkins, R. Mackenzie, P.L. Timms und T.W. Turney,
J. Chem. Comm., 1975, 764
b) M. Green, J. Howard, J.L. Spencer und F.G. Stone,
J. Chem. Comm., 1975, 449

39. P.W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel"
Vol. 1, Kap. 5, S. 289
Academic Press, New York 1974

40. P.L. Timms in
"Transition Metal Chemistry"
Ed. A. Müller und E. Diemann
S. 23
Verlag Chemie, Weinheim 1981

41. a) H.P. Fritz in
"Advances in Organometallic Chemistry"
Vol. 1, S. 258
Academic Press, New York 1964
b) H.P. Fritz,
Z. Naturforsch., 16b, 415 (1961)

42. F. Canziani und M.C. Malatesta,
J. Organomet. Chem., 90, 235 (1975)

43. H. Hogeveen und D.M. Kok,
Tetrahedron Lett., 21, 659 (1980)

44. W. Reppe in
"Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie
des Acetylens und Kohlenoxyds"
Kap. 4, S. 91
Springer-Verlag, Berlin 1949

45. [illegible] Schlichting und H. Meister,
Liebigs Ann. Chem., 560, 93 (1948)

46. G.A. Ozin, D.F. McIntosh, W.J. Power und R.P. Messmer,
Inorg. Chem., 20, 1782 (1981)

47. M. Wada, K. Oguro und Y. Kawasaki,
J. Organomet. Chem., 178, 261 (1979)

48. C. Saint-Joly, A. Mari, A. Gleizes, M. Dartiguenave,
Y. Dartiguenave und J. Galy,
Inorg. Chem., 19, 2403 (1980)

49. W. Reppe und W.J. Schweckendiek,
Liebigs Ann. Chem., 560, 104 (1948)

50. a) D.J. Cram in
"Fundamentals of Carbanion Chemistry"
Kap. II, S. 49
Academic Press, New York 1965
b) A.C. Hopkinson in
"The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond"
Ed. by Saul Patai
Part 1, S. 79
John Wiley a. Sons, Chichester 1978

51. P. Cadiot und W. Chodkiewicz in
"Chemistry of Acetylenes"
Ed. by H.G. Viehe
Kap. 9, S. 598

52. J. Chatt und B.L. Shaw,
J. Chem. Soc., 1960, 1718

53. J.W. Copenhaver und M.H. Bigelow in
"Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry"
Kap. 6, S. 247
Reinhold Publishing Corporation, New York 1949

54. W. Reppe,
Liebigs Ann. Chem., 582, 1 (1953)

55. J. Tsuji, M. Takahashi und T. Takahashi,
Tetrahedron Lett., 21, 849 (1980)

56. a) J. Tsuji und T. Nogi,
J. Amer. Chem. Soc., 88, 1289 (1966)
b) T.F. Murray, E.G. Samsel, V. Varma und J.R. Norton,
J. Amer. Chem. Soc., 103, 7520 (1981)
c) E.R.H. Jones, T.Y. Shen und M.C. Whiting,
J. Chem. Soc., 1950, 230
d) L.K. Dalton und B.C. Elmes,
Aust. J. Chem., 25, 625 (1972)

57. W.E. Martin und M.F. Farona,
J. Organomet. Chem., 206, 393 (1981)

58. J. Tsuji und N. Iwamoto,
Chem. Comm., 1966, 380

59. a) W. Hieber und N. Kahlen
Chem. Ber., 91, 2223 (1958)
b) I. Wender und P. Pino in
"Organic Syntheses via Metal Carbonyls"
Vol. 1, S. 439
Interscience Publishers, New York 1968
c) M.M.T. Khan und A.E. Martell in
"Homogeneous Catalysis by Metal Complexes"
Vol. I, Kap. 4, S. 336
Academic Press, New York 1974

60. J.A. Riddick und W.B. Bunger in
"Techniques of Chemistry"
Vol. II, Organic Solvents
S. 798 und 808
Wiley-Intersience, New York 1970

61. L. Brandsma in
"Preparative Acetylenic Chemistry"
Kap. II, S. 25
Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1971

62. K. Yamamoto,
Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 501 (1954)

63. G.R.v. Hecke und W.de W. Horrocks,
Inorg. Chem., 5, 1969 (1966)

64. "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie",
Nickel
Teil C - Lieferung 1
Verlag Chemie, Weinheim 1968

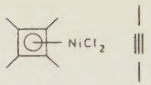
65. Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 5176 K
Sadtler Standard NMR Spectra 368 M

66. B.H. Armbrecht, L.M. Rice, C.H. Grogan und E.E. Reid,
J. Amer. Chem. Soc., 75, 4829 (1953)

L e b e n s l a u f

23.09.1950	geboren in Bad Godesberg als Sohn des Schlossermeisters Christian Riegel und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Schugt
1957-1962	Besuch der Volksschule in Lannesdorf
1962-1967	Besuch der Carl-Schurz-Realschule in Bad Godesberg
1967-1970	Besuch des Friedrich-Ebert-Gymnasium in Bonn
Okt. 1970 - März 1972	Zivildienst
April 1972	Beginn des Chemiestudiums an der Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität Bonn
Februar 1979	Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
März 1979 - Januar 1980	Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. H. Hoberg im Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim a. d. Ruhr
Januar 1980	Beginn der Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Kohleforschung

VERZEICHNIS DER WICHTIGSTEN VERBINDUNGEN

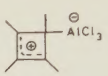


1

3

5

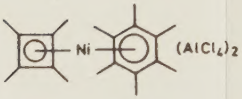
6



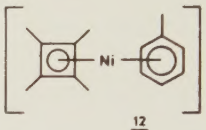
7

8

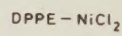
10



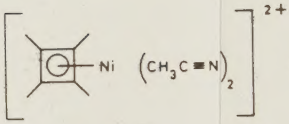
11



12

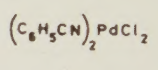


13



12a

14

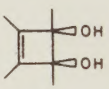


18

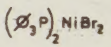
19

20

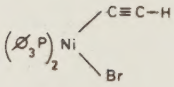
21



22

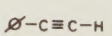


23

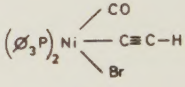


24

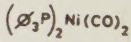
26



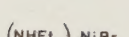
26b



27



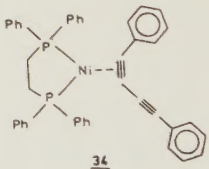
29



30

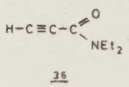
31

32

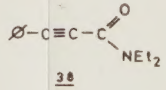


34

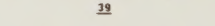
35



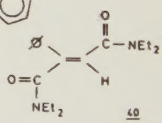
36



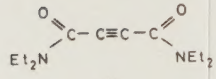
38



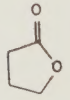
39



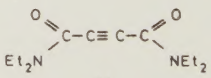
40



41



42



41